# Kinetische Isotopie-Effekte und ihre Beziehung zu Aktivierungsenergien beim katalytischen Zerfall deuterierter Ameisensäure

von

ALLAN M. WATSON

1962

# Kinetische Isotopie-Effekte und ihre Beziehung zu Aktivierungsenergien beim katalytischen Zerfall deuterierter Ameisensäure

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt von

Allan M. Watson

aus

Glasgow

Juli 1962

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. SCHWAB

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Egon WIBERG

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1962

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

To my parents

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1959 bis Juli 1961 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab,

möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung des Arbeitsplatzes und für sein stets gezeigtes Interesse aufrichtig danken.

Zu großem Dank bin ich Herrn Dr. J. Block verpflichtet, der mir während der Arbeit mit Rat und Tat zur Seite stand und mir wertvolle Anregungen gab. Er war auch so freundlich, diese Dissertation stilistisch zu verbessern.

Dem Department of Scientific and Industrial Research schulde ich für das mir drei Jahre gewährte Stipendium herzlichen Dank.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546810_0070

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung 1

II. Theorie

a) Allgemeines über den kinetischen Isotopie-Effekt 5

b) Der kinetische Isotopie-Effekt für den Ameisensäure-Zerfall 14

III. Experimentelle Verfahren

1. Die Ausgangsstoffe 18

a) Die Kontakte 18

b) Die Säuren 18

2. Der Reinheitsgrad der Säuren 21

3. Die Apparatur 23

4. Die Diffusion in der Apparatur 24

5. Allgemeines Meßverfahren 26

6. Die Reaktionsprodukte 27

IV. Die Resultate

1. Die Zersetzung an Silber 28

a) Reaktionskinetik 28

b) Aktivierungsenergie 29

2. Die Zersetzung an Gold 30

a) Reaktionskinetik 30

b) Aktivierungsenergie bei nullter Ordnung 33

c) Aktivierungsenergie bei gebrochener Ordnung 34

3. Die Zersetzung an Blattgold 35

a) Reaktionskinetik 35

b) Aktivierungsenergie 35

4. Die Zersetzung an Kupfer 36

a) Reaktionskinetik 36

b) Aktivierungsenergie 36

5. Die Zersetzung an Palladium 37

a) Reaktionskinetik 37

b) Aktivierungsenergie an Palladium-Blech 37

c) Messungen an Palladium-Spänen 38

d) Reaktionskinetik an Palladium-Spänen 39

e) Aktivierungsenergie an Palladium-Spänen 39

V. Fehlerquellen

1. Ablese- und Meßfehler 43

2. Fehler des Systems 44

VI. Die Diskussion der Ergebnisse.

1. Die Aktivierungsenergien 49

a) Silber 49

b) Gold 51

c) Blattgold 54

d) Kupfer 54

e) Palladium 56

f) Allgemeines 57

2. Das System Palladium-Wasserstoff 57

3. Die Beziehungen zwischen Isotopie-Effekten und Aktivierungsenergien 64

a) Systematik der Aktivierungsenergien 64

b) Der kinetische Isotopie-Effekt in seiner theoretischen Bedeutung 66

4. Die Θ-Regel 79

5. Der Reaktionsmechanismus 89

VII. Zusammenfassung 97

VIII. Literaturverzeichnis 100

## I. Einleitung

Die in den letzten Jahrzehnten zunehmende Verwendung von Katalysatoren in der Industrie verstärkte die Forschung auf diesem und auf verwandten Gebieten beträchtlich. Die zunehmende Erkenntnis auf dem Gebiet der Festkörperphysik, der Metalle und der Halbleiter führte zum Verständnis des "elektronischen Faktors" in der heterogenen Katalyse. So konnten SCHWAB und Mitarbeiter (Lit. 1 - 6) an Hume-Rothery-Legierungen systematische Änderungen der Aktivierungsenergie einer Reaktion mit der Elektronenkonzentration dieser Legierungen nachweisen, während DOWDEN und REYNOLDS (Lit. 7) und ELEY (Lit. 8) im Prinzip vergleichbare Änderungen der Aktivierungsenergie von Legierungskatalysatoren der Übergangselemente in Abhängigkeit von d-Löchern im Metall betrachteten. Ähnliche Ergebnisse wurden an Halbleitern gefunden, wo sich die Aktivierungsenergie, in Einzelheiten durch den Mechanismus bedingt, ebenfalls häufig als von der Elektronenfehlordnung abhängig erweist (Lit. 9, 10).

Das Vorhandensein eines "elektronischen Faktors" deutet auf eine Art von Elektronenwechselwirkung zwischen Elektronen der reagierenden Molekeln und des Katalysators hin (Lit. 11,12,13). Jene Reaktionen, die eine Zunahme der Aktivierungsenergie mit steigender Elektronenkonzentration zeigen, lassen eine Elektronenabgabe von der reagierenden Molekel an den Katalysator vermuten. Die Tendenz zur Elektronenabgabe hängt von der Anzahl und Energie der freien Elektronen-Niveaus der Katalysatoroberfläche ab. Solche Reaktionen werden "Donatorreaktionen" genannt. "Akzeptorreaktionen" besitzen einen Elektronenübergang in entgegengesetzter Richtung. Dabei beziehen sich die

Angaben über diese elektronischen Wechselwirkungen stets auf den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt einer Reaktion.

Die Dehydrierung der Ameisensäure ist sehr oft eine Donator-Reaktion (Lit. 3). Die zwei Möglichkeiten bei der Zersetzung der Ameisensäure (Lit. 14) sind:

a) die Dehydration $HCOOH \longrightarrow H_2O + CO$ und

b) die Dehydrierung $HCOOH \longrightarrow H_2 + CO_2$ .

An Metallen findet fast ausschließlich eine Dehydrierung statt, und in Anbetracht ihres anscheinend einfachen Mechanismus wurde diese Reaktion vielfach als Testreaktion benutzt (Lit. 1-8). Um aber die Frage des Mechanismus im einzelnen zu klären, mußten die Teilschritte der Zersetzungsreaktion durch genauere analytische Methoden studiert werden.

Mit Hilfe der I.R. Spektroskopie haben SACHTLER (Lit. 15,16), HIROTA (Lit. 17,18) und EISCHENS und PLISKIN (Lit. 19) die Oberfläche des Katalysators während der Reaktion beobachtet. SUHRMANN und WEDLER (Lit. 20) sowie RIENÄCKER und HANSEN (Lit. 21) untersuchten Leitfähigkeitsänderungen dünner Katalysatorschichten während der Reaktion. TAMARU (Lit. 22,23) unternahm Adsorptionsmessungen auf der Katalysatoroberfläche, während RUKA, BROCKWAY und BOGGS (Lit. 24) mit Hilfe von Elektronenmikroskopie, Elektronenbeugung und Mikrowägung den Adsorptionszustand der Oberfläche beobachteten. BLOCK und KRAL (Lit. 25) haben den kinetischen Isotopie-Effekt gewählt, um Beobachtungen über die Teilschritte der Reaktion zu machen. Auch andere Autoren (Lit. 17,26,27) haben deuterierte Säuren benutzt, um offene Fragen des Mechanismus zu beantworten.

Trotz dieser Bemühungen ist diese Frage nach den Teilschritten

bei der katalytischen Zersetzung der Ameisensäure bis heute noch nicht allgemeingültig und eindeutig geklärt. SACHTLER (Lit. 15,16), HIROTA (Lit. 17,18), TAMARU (Lit. 22,23) und RIENÄCKER (Lit. 21) postulieren einen Zerfallsmechanismus über eine "Formiat-Struktur". RUKA, BROCKWAY und BOGGS (Lit. 24) sowie EISCHENS und PLISKIN (Lit. 19) fanden aber unter gewissen Reaktionsbedingungen kein Formiat an der Oberfläche. ELEY und LUETIC (Lit. 28) schlugen eine Zwei-Punkt-Adsorption durch die H-Atome in der Molekel vor, während BLOCK und KRAL (Lit. 25) eine Adsorption durch den Sauerstoff der Carbonylgruppe erwägen. DOWDEN (Lit. 29) und HAUFFE (Lit. 30) glaubten den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dem Übergang der Elektronen der Molekel zum Katalysator zuschreiben zu müssen.

Bei allen Methoden kommt dem kinetischen Isotopie-Effekt insofern eine Sonderstellung zu, als er sich direkt auf kinetisch bestimmende Teilschritte bezieht. Die Ameisensäure-Molekel ist für Untersuchungen des kinetischen Isotopie-Effektes besonders gut geeignet. Die drei möglichen deuterierten Säuren lassen drei Werte des Effektes messen. KRAL (Lit. 25a) beobachtete bereits, daß der kinetische Isotopie-Effekt an verschiedenen Metallen mit zunehmender Aktivierungsenergie zunahm. Eine Erklärung für diese Erscheinung, mit der sich die vorliegende Arbeit hauptsächlich beschäftigt, dürfte in der Anwendung der "transition state theory" gesucht werden.

Wir stehen vor der Aufgabe, die Beziehungen zwischen den Werten des kinetischen Isotopie-Effektes und den Aktivierungsenergien zu einem größeren Verständnis dieses Effektes und zu einem klareren Bild des "transition state" auszuwerten. Dabei dürfte ein Vergleich der gemessenen kinetischen Isotopie-Effekte mit den theoretischen Werten von Nutzen

sein, um die Frage des Reaktionsmechanismus zu beantworten.

## II. Theorie

a) Allgemeines über den kinetischen Isotopie-Effekt.

Der kinetische Isotopie-Effekt tritt dann auf, wenn bei der Spaltung derjenigen Bindung, die den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, der Bindungspartner durch ein Isotop ersetzt ist. In fast allen Fällen zeigte sich dieser als eine Abnahme in der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn ein Atom durch eines seiner schwereren Isotope ersetzt ist und der kinetisch bestimmende Teilschritt in einer blossen Bindungsspaltung besteht. Dieser Effekt ist mit Wasserstoff-Isotopen am größten. Andererseits können Reaktionen von Wasserstoff- und Deuterium-Atomen einen inversen kinetischen Isotopie-Effekt zeigen, wenn die Bindungen im aktivierten Komplex besondere Strukturen bilden (Lit. 96,97).

Der kinetische Isotopie-Effekt wird aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten (K) beider isotopen Molekeln gebildet. Für mit Wasserstoff und Deuterium substituierte Molekeln definieren wir den kinetischen Isotopie-Effekt = $K_H/K_D = \alpha$. (1)

In ihrer allgemeinen, inzwischen zum Teil widerlegten Theorie der Oberflächenreaktionen sagten BORN und WEISSKOPF (Lit. 31) im Jahre 1931 auf Grund des als wesentlich vermuteten Tunneleffektes die Existenz eines kinetischen Isotopie-Effektes voraus. Für dünne Potential-Schwellen und leichte Atome ergäbe sich ein großer kinetischer Isotopie-Effekt, der für Wasserstoff und Deuterium Atome einen $\alpha$-Wert von $10^6$ - $10^8$ besitzen sollte. Dieser vorausgesagte Effekt wurde bald experimentell untersucht. Im Jahre 1932 fanden CREMER und POLANYI (Lit.32) einen Isoto-

pie-Effekt von nur $\alpha = 2,5$ für die Hydrierung des Styrols. Auch die Zunahme der $D_2O$-Konzentration im Wasser durch die Elektrolyse, die von WASHBURN und UREY (Lit. 33) untersucht wurde, konnte durch die Existenz eines kinetischen Isotopie-Effektes erklärt werden.

Die kleinen $\alpha$-Werte widersprachen allerdings der Theorie von BORN und WEISSKOPF. Die Ergebnisse ließen sich vielmehr durch den Unterschied der Nullpunktsenergien der isotopen Molekeln erklären. Von diesem Standpunkt aus berechneten EYRING und SHERMAN (Lit. 34) im Jahre 1933 die relativen Geschwindigkeiten von mehreren wichtigen isotopen Verbindungen. Weitere experimentelle Nachweise wurden durch JUNGERS und TAYLOR (Lit. 35) und BARRER (Lit. 36) an der Zersetzung des Ammoniaks und Deutero-Ammoniaks erbracht. Mit Hilfe der Knallgasreaktion (Lit. 37) und der Herstellung eines 70%igen schweren Wassers durch Elektrolyse (LEWIS und M$^{C}$DONALD (Lit. 38) ) mit $\alpha = 5$ konnten die experimentellen Ergebnisse weiter untermauert werden.

Ebenso wurden die theoretischen Aspekte der Probleme weiterentwickelt. BIGELEISEN (Lit. 39,40) beschäftigte sich mit dem Problem sehr eingehend. In der hier durchgeführten Behandlung wird $\alpha$ für homogene Austausch-Reaktionen von Gasen berechnet. Wegen ihrer allgemeinen Bedeutung wird diese Ableitung kurz beschrieben.

Der Ausgangspunkt ist die Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten von GLASSTONE, LAIDLER und EYRING (Lit. 41), in der angenommen wird, daß die Ausgangsstoffe im Gleichgewicht mit einem aktivierten Komplex stehen. Dann ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (K) eine Funktion der Konzentration des akti-

vierten Komplexes und der Geschwindigkeit, mit der der Komplex einen Potentialenergieberg überschreitet.

$$K_1 = \varkappa_1 \frac{C^{\neq}}{C_{A1} \cdot C_B} \left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\delta_1} \qquad (2)$$

für die Reaktion $A_1 + B + \ldots \longrightarrow P_1$

$K_1$ = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

$\varkappa_1$ = Transmissionskoeffizient

$C_1$ = Konzentration des aktivierten Komplexes

$m^*$ = effektive Masse des aktivierten Komplexes in Richtung der Reaktionskoordinate

$C$ = Konzentration der Reaktanten A,B u.s.w.

$\delta_1$ = die Länge des aktivierten Komplexes

$k$ = Boltzmann'sche Konstante

$T$ = absolute Temperatur

Für die isotopen Molekeln gilt der gleiche Ausdruck, wobei die Indizes 1 durch 2 ersetzt werden, da

$$A_2 + B + \ldots \longrightarrow P_2 \quad \text{ist.}$$

Für den "Tunnel-Effekt" wird keine Korrektur gemacht.
Da die Potential-Energie-Flächen für isotope Molekeln im wesentlichen gleich sind, ist:

$$\delta_1 = \delta_2 \qquad (3)$$

und

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\varkappa_1 \cdot C_1^{\neq} C_{A2}}{\varkappa_2 \cdot C_2^{\neq} C_{A1}} \cdot \left(\frac{m_2^*}{m_1^*}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (4)$$

oder wenn die Konzentrationen durch die Zustandssummen Q ersetzt werden:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\varkappa_1 \cdot Q_1^{*} \, Q_{A2}}{\varkappa_2 \cdot Q_2^{*} \, Q_{A1}} \left(\frac{m_2^{*}}{m_1^{*}}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (5)$$

Nach HIRSCHFELDER und WIGNER (Lit. 42) ergibt sich für Reaktionen oberhalb Zimmertemperatur:

$$\varkappa_1 = \varkappa_2 \qquad (6)$$

Nun kann das Verhältnis der ganzen Zustandssumme als einfache Funktion der Schwingungsenergie der beiden Molekeln gesetzt werden, und mit Gl. (6) bekommt man:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{f}{f^{*}} \left(\frac{m_2^{*}}{m_1^{*}}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (7)$$

wobei

$$f = \frac{Q_{A2}}{Q_{A1}} \prod_i \left(\frac{M_{i1}}{M_{i2}}\right)^{\frac{3}{2}} \qquad (8)$$

$M_i$ sind die Massen der isotopen Atome in den isotopen Molekeln. Ein ähnlicher Ausdruck gilt für $f^{*}$. Hierin ist aber die Schwingungsfrequenz entlang der Reaktionskoordinate nicht enthalten.

Die obige Vereinfachung gilt aber nur für Molekeln, deren Rotation bei Zimmertemperatur schon als klassisch anzusprechen ist. H und D bilden zwar als Molekeln eine Ausnahme, aber bei mehratomigen Molekeln, die diese als Atome enthalten, wird die Korrektur unnötig. f ist bei linearem Übergangskomplex gegeben durch (Lit. 39)

$$f = \frac{s_1}{s_2} \prod_i^{(3n-6)} \frac{u_i}{u_i + \Delta u_i} \; e^{\Delta u_i/2} \; \frac{1 - e^{-(u_i + \Delta u_i)}}{1 - e^{-u_i}}, \qquad (9)$$

wobei

$s$ = Symmetriezahl

$u_i = h\nu_i/kT$ und $\nu_i$ = Eigenfrequenz

$\Delta u_i = u_{i(1)} - u_{i(2)}$ und

h = Planck'sche Konstante sind.

Für den maximalen Isotopie-Effekt, bei dem im Übergangszustand eine vollkommene Lösung der H- oder D-Bindung erfolgt, wird für den aktivierten Komplex die Funktion $f^{\neq} = 1$. Der kinetische Isotopie-Effekt ist durch Gleichung (7) und (9) gegeben.

Für H- und D-substituierte Molekeln ist:

$$\frac{K_H}{K_D} = \left(\frac{m_D^{\neq}}{m_H^{\neq}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{h\nu_D}{h\nu_H} \cdot e^{\frac{(h\nu_H - h\nu_D)}{2kT}} \cdot \frac{1 - e^{\left(\frac{-h\nu_H}{kT}\right)}}{1 - e^{\left(\frac{-h\nu_D}{kT}\right)}} \qquad (10)$$

In Tabelle 1 (S.16 ) sieht man grob, daß die Frequenz umgekehrt proportional der Wurzel der reduzierten Masse ist. Diese Faktoren kürzen sich in Gl. (10). Bei niedrigen Temperaturen, d.h. unter 500°C, wird der letzte Term in Gl. (10) gleich 1, und man erhält die einfache Beziehung:

$$\alpha = K_H/K_D = e^{(h\nu_H - h\nu_D)/2kT} , \qquad (11)$$

oder umgerechnet auf die Nullpunktsenergie ($E^o$) pro Mol:

$$\alpha = e^{(E_H^o - E_D^o)/RT} , \qquad (12)$$

wobei R die Gaskonstante ist.

Dies ist der maximale kinetische Isotopie-Effekt, den eine vollkommene Spaltung der isotopen Bindung entsprechend unserem einfachen Modell hervorruft. Andererseits ist, wenn die isotope Bindung überhaupt keinen quantenmechanischen Anteil zum Verhältnis der Zustandssummen liefert.

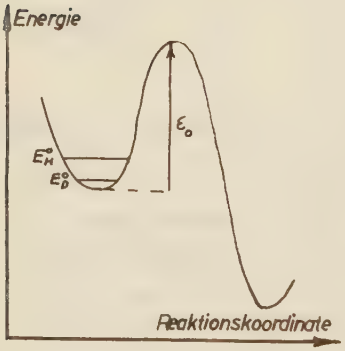
$f = f^{\neq}$, und Gl. (7) gibt:

$$\alpha = \left(\frac{m_D^*}{m_H^*}\right)^{1/2} \qquad (13)$$

Diese Gleichung (13) ergibt den klassischen Wert für $\alpha$. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ist dann nur vom Verhältnis der Wurzeln der reduzierten Massen abhängig und gibt den minimalen kinetischen Isotopie-Effekt des einfachen Modells an.

Figur 1 zeigt die potentielle Energie entlang der Reaktionskoordinate. Man sieht, daß folgende Vereinfachung gemacht wurde:

a) Die Energieprofile sind für beide Isotope gleich. Dies folgt, wenn die TELLER-REDLICH Regel (Lit. 43) erfüllt ist, nämlich wenn die Kraftkonstanten der isotopen Bindungen gleich sind.




Figur 1: Reaktionsprofil

Aus der allgemeinen Schwingungslehre folgt:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \cdot \left(\frac{F_i}{m_i^*}\right)^{1/2}, \qquad (14)$$

wobei F die Fraftkonstante ist.

Sind die Kraftkonstanten für die isotopen Molekeln gleich, so erhält man

$$\frac{\nu_H}{\nu_D} = \left(\frac{m_D^*}{m_H^*}\right)^{1/2} \qquad (15)$$

Ein Vergleich der Eigenfrequenzverhältnisse der isotopen Bindungen in Tabelle 1 (S. 16) mit den reduzierten Massen zeigt, daß Gl. (15) annähernd erfüllt ist. Berechnet man die Kraftkon-

stanten der C-H (C-D) und O-H (O-D) Bindungen aus Gl.(14) (Tabelle 1, S. 16 ), so findet man, daß die Teller-Redlich-Regel hier nur bedingt anwendbar ist.

b) Der aktivierte Komplex besitzt in beiden Fällen keine Nullpunktsenergiedifferenz.

Diese letzte Näherung ist erreicht, wenn man in Beziehung auf die kritische Bindung $f^{\neq} = 1$ setzt. BIGELEISEN (Lit. 40) umgeht diese Vereinfachung und zeigt, daß die Besetzung höherer Schwingungsniveaus bei erhöhter Temperatur zu einem Aktivierungsenergie-Unterschied führt, der kleiner ist, als die Differenz der Unterschiede in den Nullpunktsenergien der isotopen Molekeln und ihrer respektiven aktivierten Komplexe. Nach dieser Auffassung ist $\Delta q$ bei niedriger Temperatur gleich dieser Differenz der Unterschied der Nullpunktsenergien. Bei sehr hohen Temperaturen werden die Aktivierungsenergien gleich. Die obige Auffassung muß aber geändert werden, damit sie für ein heterogenes System gilt.

BLOCK und KRAL (Lit. 25) gingen ebenfalls von der transition-state-Theorie aus und passten sie in folgenden Punkten ihrem Fall an. Für eine Reaktion nullter Ordnung, in der eine Molekel der adsorbierten Schicht im Gleichgewicht mit einem aktivierten Komplex steht, gilt die Beziehung (Lit. 41, S. 375)

$$v_H = c_{aH} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_a^{\neq}}{Q_{aH}} \cdot e^{-\epsilon_o/kT} \qquad (16)$$

wobei: $v_H$ = Reaktionsgeschwindigkeit

$c_{aH}$ = HCOOH Konzentration in der adsorbierten Schicht

$Q_a^{\neq}$ = Zustandssumme des aktivierten Komplexes

$Q_{aH}$ = Zustandssumme des adsorbierten Zustandes

$\varepsilon_o$ = klassische Aktivierungsenergie (siehe Fig. 1)

k = Boltzmann'sche Konstante

T = absolute Temperatur und

h = Planck'sche Konstante sind.

Es wurde angenommen, daß die Reaktion adiabatisch im LONDON'schen Sinne verläuft (Lit. 44), so daß sie auf einer einzigen Energie-Fläche stattfindet. Wiederum sind die Energie-Fläche für die beiden isotopen Molekeln gleich (Lit. 45).

Figur 1 zeigt, daß die klassische Aktivierungsenergie $\varepsilon_o$ für beide Molekeln gleich ist, so daß Gl. (16) auch für die deuteriumsubstituierte Molekel gilt, wenn die H Indizes mit D vertauscht werden. Dann ist der kinetische Isotopie-Effekt:

$$\alpha = \frac{v_H}{v_D} = \frac{c_{aH}}{c_{aD}} \cdot \frac{Q_{aH}^{\neq}}{Q_{aH}} \cdot \frac{Q_{aD}}{Q_{aD}^{\neq}} \qquad (17)$$

Die anderen Terme heben sich heraus.

In einer vollkommen gesättigten Schicht ist $c_{aH} = c_{aD}$ . Weiter wird angenommen, daß das Verhältnis der Zustandssumme im adsorbierten Zustand gleich dem Verhältnis im Gasraum ist.
Somit gilt:

$$\alpha = \frac{Q_{aH}^{\neq}}{Q_{aD}^{\neq}} \cdot \frac{Q_{gD}}{Q_{gH}} \qquad (18)$$

In der Quanten-Mechanik ist die Zustandssumme in erster Näherung das Produkt der Translations-, Rotations-, Schwingungs- und der elektronischen Zustandssummen. In der adsorbierten Schicht sind die Translations- und die Rotationsfreiheitsgrade verschwunden

und ein elektronischer Anteil ist, wie schon bemerkt, wegen der Größe der Energiequanten nicht vorhanden. Damit enthält die Zustandssumme nur den Schwingungsanteil:

$$Q_g = Q_{vib} = \sum_0^\infty g_v \cdot e^{-\varepsilon_v/kT} \qquad (19)$$

wobei $g_v$ = Entartungsfaktor und
$\varepsilon_v$ = Schwingungsenergie sind.

Für einen harmonischen Oszillator gilt

$$\varepsilon_v = h\nu_v\,(n + 1/2), \qquad (20)$$

wobei n, die Schwingungsquantenzahl, Werte von $0 \rightarrow \infty$ annehmen kann.

Wenn man diesen Wert für $\varepsilon_v$ in Gl. (19) substituiert, folgt:

$$Q_g = e^{-h\nu/2kT} \cdot \sum_0^\infty e^{-nh\nu/kT} \qquad (21)$$

Durch Summierung:

$$Q_g = 2 \sinh\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)^{-1} \qquad (22)$$

Es wird weiterhin angenommen, daß die Zustandssummen der aktivierten Komplexe gleich sind und daß keine Nullpunktsenergiedifferenz zwischen ihnen vorhanden ist. Dann ergibt die Substitution von Gl. (22) in Gl. (18):

$$\alpha = \frac{\prod \sinh\left(\frac{h\nu_H}{2kT}\right)}{\prod \sinh\left(\frac{h\nu_D}{2kT}\right)} \qquad (23)$$

$$= \frac{e^{h\nu_H/2kT} - e^{-h\nu_H/2kT}}{e^{h\nu_D/2kT} - e^{-h\nu_D/2kT}} \qquad (23a)$$

Das Produktzeichen bedeutet, daß $\alpha$ für die verschiedenen Freiheitsgrade berechnet werden kann. Die Wahl hängt von dem vorgeschlagenen Mechanismus ab.

Bei niedriger Temperatur ist der letzte exponentielle Term vernachlässigbar, und Gl. (23a) wird mit Gl. (11) identisch. Bei höherer Temperatur ist der erste exponentielle Term vernachlässigbar, und Gl. (23a) kürzt sich zu dem Grenzwert $\alpha = \nu_H/\nu_D$ . Dieser Wert ist Gl. (13) gleich, und bei höher Temperatur wird $\alpha$ dem Verhältnis der inversen Wurzel der reduzierten Massen gleich.

b) Der kinetische Isotopie-Effekt für den Ameisensäurezerfall.

Wenn eines der Wasserstoffatome der Ameisensäure durch Deuterium ersetzt ist, dann wird ein kinetischer Isotopie-Effekt bei katalytischer Zersetzung der Säure dann zu erwarten sein, wenn eine der isotopen Bindungen an dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist.

Es gibt drei denkbare Mechanismen, die zu einem kinetischen Isotopie-Effekt führen könnten, je nachdem welche Bindungsspaltung geschwindigkeitsbestimmend ist:

i) Die C-H Bindung; dann zeigen die DCOOH und DCOOD einen kinetischen Isotopie-Effekt, nicht dagegen die HCOOD.

ii) Die O-H Bindung; wobei die HCOOD und DCOOD einen kinetischen Isotopie-Effekt zeigen sollten, DCOOH dagegen nicht.

iii) Die C-H Bindungen gleichzeitig; wobei alle Säuren, HCOOD, DCOOH, DCOOD einen kinetischen Isotopie-Effekt zeigen.

Verschiedene Autoren haben Mechanismen, in denen einer dieser Schritte vorkommt, vorgeschlagen. SUHRMANN und WEDLER (Lit.20), die bei niedriger Temperatur $H_2O$ und CO als Reaktionsprodukte fanden, erklärten dies durch eine Adsorption durch den Sauerstoff der Carbonylgruppe (die Reaktion ist eine Donatorreaktion (Lit. 14)) und Spaltung der C-H-und C-OH-Bindungen, wobei Wasser entsteht. Dies würde einen kinetischen Isotopie-Effekt nach Fall i) geben.

BLOCK und KRAL (Lit. 25) schlugen einen ähnlichen adsorbierten Zustand an Ag vor, wobei die Spaltung der O-H-und C-H-Bindungen zu den Produkten $H_2$ und $CO_2$ führt. Dies würde einen Mechanismus nach Fall iii) geben. Eine andere Möglichkeit für Fall iii) ist eine Zweipunkt-Adsorption der Molekel, wie sie von ELEY (Lit. 28) vorgeschlagen wurde.

Fall ii) wird durch eine kinetisch bestimmende Formiatbildung an der Katalysatoroberfläche gegeben, wie sie von SACHTLER (Lit. 15, 16) für einige Metalle vorgeschlagen wurde, ebenso die Reaktion $HCOO\overset{\delta-}{-}H\overset{\delta+}{}$ mit $H_{ads}$, die von RIENÄCKER (Lit. 21) diskutiert wurde.

Die geschwindigkeitsbestimmende Zersetzung eines Oberflächenformiats (Lit. 15, 16) entspricht hingegen dem Fall i) des kinetischen Isotopie-Effektes.

All diese Mechanismen befriedigen verschiedene experimentelle Beobachtungen. Da sie unter verschiedenen Bedingungen von Temperatur, Druck, Kontakt-Behandlung usw. gemessen wurden, ist es fragwürdig, ob ein einheitlicher Mechanismus für den ganzen Bereich der experimentellen Bedingungen gültig sein kann.

Die $\alpha$-Werte für Mechanismen i), ii) und iii) nach Gl. (12) und Gl. (23) sind in Tabelle 2 angegeben. Man sieht, daß der Unterschied beider Gleichungen gering ist.

Die drei möglichen $\alpha$-Werte sind folgendermassen bezeichnet:

$$HD = \frac{v_{HCOOH}}{v_{HCOOD}} ; \qquad DH = \frac{v_{HCOOH}}{v_{DCOOH}} ; \qquad DD = \frac{v_{HCOOH}}{v_{DCOOD}} ;$$

Die Verwendung der Reaktionsgeschwindigkeit v statt der Geschwindigkeitskonstanten ist für die nullte Ordnung gültig.

Die $E^{o}$-Werte der verschiedenen Bindungen werden aus der Schwingungsfrequenz des I.R.-Spektrums berechnet. Die Werte von MILLIKAN und PITZER (Lit. 46) werden gegenüber den Werten von BONNER und HOFSTADTER (Lit. 47) und HERMANN und WILLIAMS (Lit. 48) bevorzugt, da sie mit den selbstbeobachteten Werten fast übereinstimmen (siehe Tabelle 1). Die Werte $\nu$, in $cm^{-1}$, $E^{o}$, in cal/Mol und Kraftkonstante F, in $10^{-5}$dyn/cm sind in Tabelle 1 angegeben und mit den eigenen Werten verglichen. Der Umrechnungsfaktor von $cm^{-1}$ auf cal/Mol ist:

$$E^{o} = 1{,}43\,\nu \text{ cal/Mol.}$$

Tabelle 1: Wellenzahlen, Nullpunktsenergien und Kraftkonstanten einiger Bindungsstreckschwingungen der Ameisensäure.

| Bindung | | Lit. 46 | diese Arbeit | Lit. 46 | diese Arbeit | Lit. 46 | diese Arbeit | Lit. 46 | diese Arbeit |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | HCOOH | | HCOOD | | DCOOH | | DCOOD | |
| O-H,O-D | $\nu$ | 3570 | 3565 | 2632 | 2635 | 3570 | 3550 | 2632 | 2625 |
| C-H,C-D | | 2943 | 2922 | 2948 | 2945 | 2220 | 2222 | 2232 | 2230 |
| O-H,O-D | $E^{o}$ | 5105 | | 3765 | | 5105 | | 3765 | |
| C-H,C-D | | 4210 | | 4215 | | 3175 | | 3193 | |
| O-H,O-D | F | 7,39 | | 7,87 | | 7,41 | | 7,88 | |
| C-H,C-D | | 5,03 | | 5,05 | | 5,56 | | 5,66 | |

Tabelle 2: Der berechnete kinetische Isotopie-Effekt

| Mechanismus | Säure | Bindungen | $\frac{10^3}{T}$ = 2,9 | $\frac{10^3}{T}$ = 2,7 | $\frac{10^3}{T}$ = 2,5 |
|---|---|---|---|---|---|
| a) nach Gl. (12) | | | | | |
| i) | HCOOD | $\frac{HC}{HC}$ | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| ii) | | $\frac{OH}{OD}$ | 6,98 | 6,10 | 5,34 |
| iii) | | $\frac{HC.OH}{HC.OD}$ | 6,98 | 6,10 | 5,34 |
| i) | DCOOH | $\frac{HC}{DC}$ | 4,48 | 4,04 | 3,64 |
| ii) | | $\frac{OH}{OH}$ | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| iii) | | $\frac{HC.OH}{DC.OH}$ | 4,48 | 4,04 | 3,64 |
| i) | DCOOD | $\frac{HC}{DC}$ | 4,36 | 3,94 | 3,56 |
| ii) | | $\frac{OH}{OD}$ | 6,98 | 6,10 | 5,34 |
| iii) | | $\frac{HC.OH}{DC.OD}$ | 30,4 | 24,0 | 19,0 |
| b) nach Gl. (23) | | | | | |
| i) | HCOOD | $\frac{HC}{HC}$ | 0,99 | 0,99 | 0,99 |
| ii) | | $\frac{OH}{OD}$ | 7,08 | 6,24 | 5,41 |
| iii) | | $\frac{HC.OH}{HC.OD}$ | 7,01 | 6,17 | 5,35 |
| i) | DCOOH | $\frac{HC}{DC}$ | 4,52 | 4,11 | 3,67 |
| ii) | | $\frac{OH}{OH}$ | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| iii) | | $\frac{HC.OH}{DC.OH}$ | 4,57 | 4,11 | 3,67 |
| i) | DCOOD | $\frac{HC}{DC}$ | 4,41 | 4,01 | 3,60 |
| ii) | | $\frac{OH}{OD}$ | 7,08 | 6,24 | 5,41 |
| iii) | | $\frac{HC.OH}{DC.OD}$ | 31,20 | 25,05 | 19,45 |

## III. Experimentelle Verfahren.

### 1. Die Ausgangsstoffe.

#### a) Die Kontakte.

Die verwendeten Katalysatoren wurden teilweise als Blech, teilweise als Späne (durch Feilen des Blechs hergestellt) benutzt. Die Edelmetalle Silber, Gold und Palladium stammten von der Firma W.C. Heraeus GmbH. Sie hatten einen Reinheitsgrad 99,99%. Daneben wurde "Blattgold" - ebenfalls von Heraeus- benutzt. Eine Blattgoldanalyse ergab als die Hauptkomponenten: 57% Au, 33% Sn und je 5% Ag und Zn. Kupferpulver, das elektrolytisch hergegestellt wurde, lieferte die Fa. E.Merck A.G.

Die Kontakte wurden sorgfältig durch mehrmalige Extraktion mit Benzol entfettet. Die Au- und Pd-Späne wurden mit einem Magneten von Eisen, das sich eventuell beim Feilen in die Späne mengte, befreit. Chemisch hergestellte Au- und Pd-Pulver wurden nicht verwendet, da die ursprüngliche Absicht, auch an Au-Pd-Legierungen zu messen. eine einheitliche Ausfällmethode für alle Katalysatoren bei der Herstellung ausschaltete.

#### b) Die Säuren

Man erhält eine schlechte Ausbeute und ebenso eine Unsicherheit des genauen Deuterierungsgrades, wenn man die Ameisensäuren durch die thermische Zersetzung der Oxalsäure (bzw. D-Oxalsäure) herstellt (Lit. 47a, 48). Diese konnten durch das Verfahren von ROPP und MELTON (Lit. 49), das mit geringfügigen Änderungen verwendet wurde, umgegangen werden.

Die benutzten $P_2O_5$ und NaOH waren p.A., von der Firma E.Merck A.G. Das NaCN war technisch rein (96%) von der Fa. Riedel de Haen, und 99,97%iges $D_2O$ wurde von der Fa. Carl Roth geliefert.

DCOOD

In ein vorher unter Vakuum bei 300°C getrocknetes Bombenrohr aus Glas wurden 25g NaCN gebracht. Das NaCN wurde ebenfalls zuerst bei 150°C im Vakuum getrocknet. Die Luft in der Bombe wurde sodann durch trockenen Stickstoff verdrängt, und 40 ml. $D_2O$, das ist ein zweifacher Überschuß, zugegeben. Das Bombenrohr wurde nochmals mit $N_2$ durchspült, ehe es auf einige torr Druck evakuiert und zugeschmolzen wurde.

Das geschlossene Bombenrohr wurde in einen Autoklaven gestellt und bei Zimmertemperatur mit 100 atm. $CO_2$ Außendruck umgeben, um das Risiko einer Explosion zu vermeiden. Der für die Reaktionstemperatur von 180°C berechnete Druck in der Bombe war 135 - 140 atm. Die Hydrolyse fand bei dieser Temperatur nach der Gleichung

$$NaCN + 2D_2O \rightarrow NaOOCD + ND_3$$

statt und war nach 18 Stunden beendet.

Nach Abkühlung im flüssigen Stickstoff wurde das Bombenrohr geöffnet und das Rohprodukt bei 150°C unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute von Natrium-Deuteroformiat war nahezu quantitativ. Eine Probe auf $CN^-$ verlief negativ.

Das trockene Produkt wurde mit einem 5- bis 8-fachen Überschuß von 85%iger $H_3PO_4$ behandelt, die zuvor aus $P_2O_5$ und der entsprechenden Menge $H_2O$ hergestellt wurde. Die erhaltene DCOOH wurde unter etwa 10 torr bei 75 - 125°C Ölbadtemperatur in einer mit flüssigem $N_2$ gekühlten Falle innerhalb drei Stunden überdestilliert. Die Ausbeute von DCOOH betrug in dieser Stufe etwa 70 - 75%.

Eine weitere Nachreinigung dieser DCOOH durch Destillation

erwies sich nicht als erforderlich (siehe Lit. 49).

Die Säure wurde mit NaOH-Pastillen neutralisiert, nachdem die zur Neutralisation notwendige Menge durch Titration einer 0,1 ml. Probe mit NaOH-Lösung festgestellt worden war. Das resultierende NaOOCD wurde nochmals bei 150°C unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute für diese Stufe war fast quantitativ.

100%ige $D_3PO_4$ wurde durch Behandlung von $P_2O_5$ mit der berechneten Menge $D_2O$ unter einem Rückflußkühler hergestellt. Natrium-Deuteroformiat wurde mit dieser Säure bei 75°C unter Vakuum behandelt. Bei Temperaturen über 75°C sublimierte eine weiße Substanz über. Die DCOOD wurde in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle überdestilliert. Der Säuregehalt der erhaltenen DCOOD betrug 94% und konnte durch eine nochmalige Vakuumdestillation bei 50°C mit 5g $P_2O_5$ weiter erhöht werden. Die Ausbeute dieser letzten beiden Stufen war 50 - 60%.

Die endgültige Säurekonzentration wurde durch Titrierung einer 0,1 ml. Probe mit n/10 NaOH Lösung festgestellt und in Tabelle 3 (S. 23 ) angegeben.

DCOOH

Eine Portion des hergestellten Natrium-Deuteroformiats wurde unter ähnlichen Bedingungen mit 100% $H_3PO_4$ behandelt. Die erhaltene DCOOH wurde weiter mit $P_2O_5$ getrocknet.

HCOOH

Um Effekte durch Verunreinigungen auszugleichen, wurde auch Natriumformiat aus NaCN hergestellt. Das resultierende Natriumformiat wurde mit 100%iger $H_3PO_4$, wie bei der DCOOH beschrieben, behandelt.

HCOOD

Eine Portion des hergestellten Natriumformiats wurde mit 100%iger $D_3PO_4$, wie bei der DCOOD beschrieben, behandelt.

Die obigen deuterierten Ameisensäuren werden im Text als "D - Säuren" bezeichnet.

Besondere Vorsichtsmaßnahmen erwiesen sich als notwendig, um einen Austausch zwischen dem $D_2O$ und der Feuchtigkeit in der Apparatur zu vermeiden. Obwohl über Nacht ausgeheizt und dann über $P_2O_5$ gehalten, wäre vielleicht ein Ausheizen in einem Vakuumofen vorteilhafter gewesen. Besondere Vorsichtsmaßnahmen gegen einen Austausch der C-D Bindung erwiesen sich als unnötig.

Der gesamte Deuteriumgehalt der gewonnen D - Säuren und der Lösung des Deutero-Ammoniaks betrug 50% des eingesetzten Deuteriums.

Außer den hergestellten Säuren wurden die folgenden Säuren benutzt;

Ameisensäure - Riedel de Haen, für Chromatographie, 98 - 100%

Ameisensäure - "nach Schwab" 99% (von Fa. Koepp, Oestrich)

2. Der Reinheitsgrad der Säuren.

Der gesamte Säuregehalt zeigte einen Grenzwert von 26,53 n, d.h. 100%. Die Korrektur für die verschiedenen Äquivalent-Gewichte der isotopen Säuren wurde vernachlässigt. Da als Grenzwert 26,53 n beobachtet wurde, ist dies ein Anzeichen dafür, daß keine größere Menge einer anderen starken Säure ($P_2O_5$) in der Ameisensäure enthalten ist. Die Säuregehalte sind in Tabelle 3 angegeben.

KRAL (Lit. 25a) maß den Deuterierungsgrad der Säuren durch eine massenspektrometrische Analyse ihrer Zersetzungsprodukte. Diese Methode erwies sich als langwierig und gab nicht die erwünschte Genauigkeit. Auch aus einer I.R. - Analyse war in diesem Fall keine genaue Auskunft zu erwarten, da die Bindungen nicht 100% deuteriert waren, so daß die Adsorption C-H, C-D (bzw. O-H, O-D) in ihrer relativen Intensität verglichen werden mußte, um eine Information über den Deuterierungsgrad zu gewinnen.

In unserem Fall aber ist fast 100%ige Deuterierung zu erwarten, was sich in einem Nichtvorhandensein der C-H- (bzw. O-H-) Absorption äußert.

Bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck ist die HCOOH teilweise dimerisiert (Lit. 50). Es ist daher notwendig bei einer höheren Temperatur zu arbeiten, da man nur dann bei einer I.R.-Analyse die scharfen Banden des monomeren Zustandes erhält. Eine Gasküvette mit NaCl-Fenstern wurde dazu, durch Asbest isoliert, mit einem Heizdraht umwickelt und bis zu einer Temperatur von 160°C geheizt.

Die Säuren wurden aus einer trockenen sauberen Kapillare in die zuvor mit trockenem Stickstoff ausgespülte Küvette gespritzt. Überflüssige Säure wurde mit trockenem Stickstoff weggespült, bis die Auflösung in dem I.R. Spektrographen (PERKIN-ELMER Modelle 21) zufriedenstellend war. Dabei wurden Lithium-Fluorid-Prismen benutzt. Da es keine Möglichkeit gab, den Partialdruck der Säure abzulesen, wurde die Intensität der C=O-Absorption für alle Säuren als Standard verwendet. Auf diese Weise wurden ähnliche Bedingungen für alle Säuren geschaffen. Zwischen jedem Versuch wurde die Küvette mit $N_2$

gespült, bis sie im I.R. Spektrographen keine Absorption mehr zeigte.

Die Absorptionskurven sind in Figur 2 wiedergegeben. Die Absorptionsfrequenzen stimmen sehr gut mit den Literaturwerten (Lit. 46) überein. Aus der Intensität der verschiedenen Peaks wurde der Deuterierungsgrad, wie Tabelle 3 zeigt, geschätzt. Der Deuterierungsgrad der HCOOD betrug etwa 85%. Dies beruht wahrscheinlich auf einer unzureichenden Trocknung der Herstellungsapparatur oder auf Feuchtigkeitsspuren des Phosphorpentoxyds.

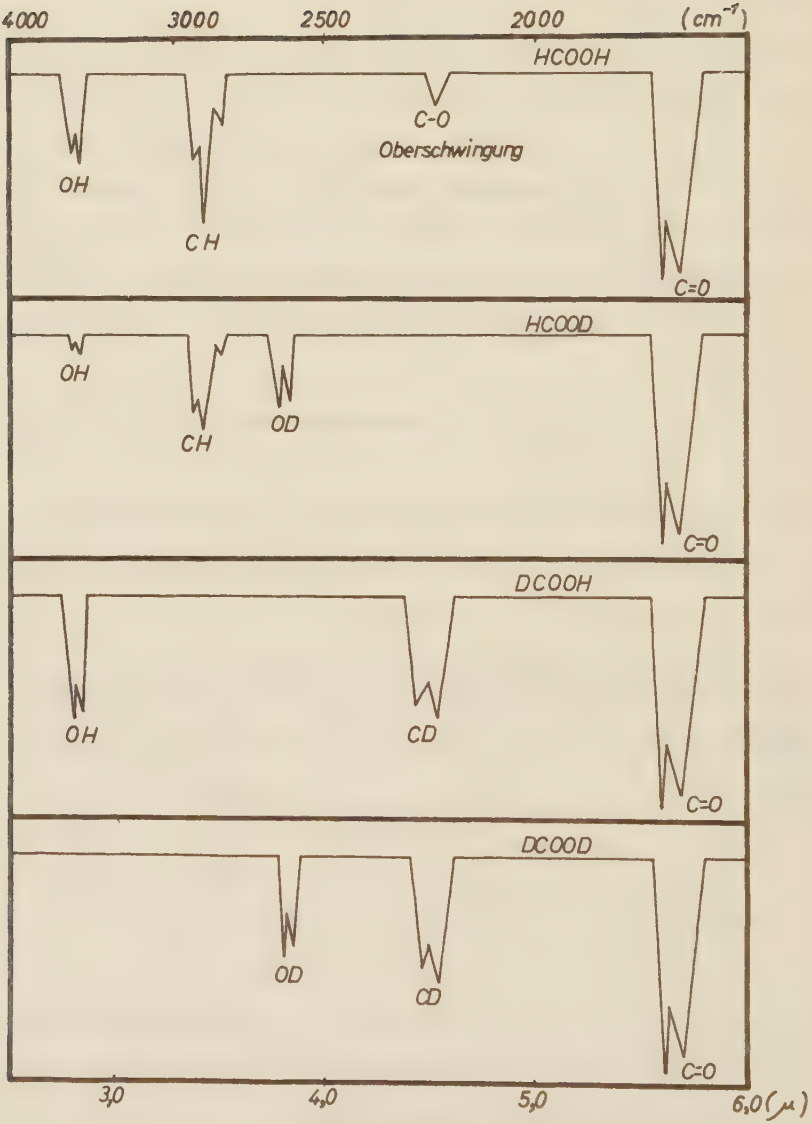
Eine weitere Analyse dieser Säure wäre wünschenswert gewesen. Eine K.M.R.-Analyse (Lit. 51) böte eine schnelle bequeme Methode zur Bestimmung des Wasserstoff- und Deuterium-Gehalts, jedoch waren leider die notwendigen Geräte nicht zur Hand.

Tabelle 3: Reinheitsgrad der Ameisensäuren

| Säure | HCOOH | HCOOD | DCOOH | DCOOD |
|---|---|---|---|---|
| Säuregehalt | 99,5% | 98,6% | 98,6% | 98,0% |
| D in O-H | - | ≈85% | - | 98% |
| D in C-H | - | - | >99% | >99% |

3. Die Apparatur

Zur Zersetzung der Säuren wurde eine konventionelle Hochvakuum-Apparatur aus A.R.-Glas benutzt, wie sie Figur 3 zeigt. Die wesentlichen Teile der Apparatur waren:
Die Reaktionskammer (RK), mit einem Volumen von 120 $cm^3$, deren Temperatur durch einen Heizofen geändert werden konnte. Ein




FIGUR 2: Absorptionskurven der D-Ameisensäuren

Cu/Konstantan-Thermoelement (T.E.) wurde dabei zur Temperaturmessung benutzt. Am Ende des T.E.-Schutzrohres befand sich eine "Schaufel", ebenfalls aus Glas, in die der Katalysator gebracht wurde. Dies sicherte eine gute mittlere Temperaturmessung, da das Ende des T.E. so bis in die Mitte des Katalysators reichte.

Die Reaktionskammer wurde mit einem Meßteil verbunden, der ein Volumen von 600 $cm^3$ besaß. Mit einem Hg-Manometer wurde der Druck zwischen 1 - 100 torr abgelesen. Im Gebiet 1 - $10^{-3}$ torr fand ein LEYBOLD THERMOTRON Druck-Indikator für Überschlagsmessungen Verwendung, während ein McLeod Manometer den Druck im Gebiet $10^{-1}$ - $10^{-5}$ torr registrierte.

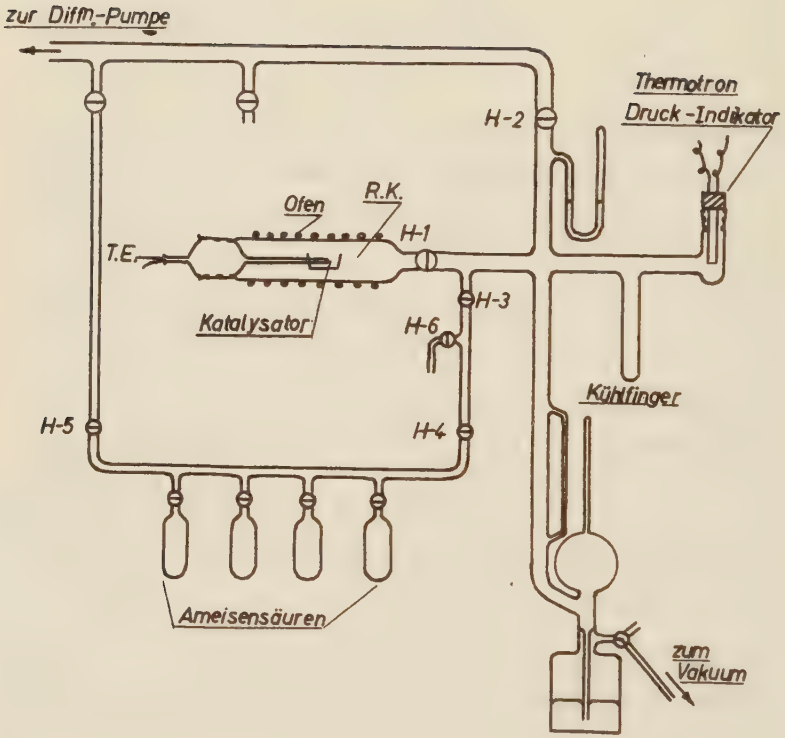
Am Hahn H-6 konnten Gasproben entnommen werden.

Die Säuren wurden in verdunkelten Ampullen aufgehoben, um eine photosensibilisierte Zersetzung zu verhindern. Der Dampf über den Säuren wurde von Zeit zu Zeit abgepumpt, um mögliche Zersetzungsprodukte zu entfernen.

Eine Hg-Diffusionspumpe mit Vorvakuum evakuierte die Apparatur bis $10^{-6}$ torr. Die Leckgeschwindigkeit in der abgeschlossenen Apparatur betrug etwa $10^{-5}$ torr/Std, was innerhalb der Grenze eines guten Vakuums liegt.

4. Die Diffusion in der Apparatur.

Ehe ein endgültiges Meßverfahren festgelegt werden konnte, war es nötig, die Apparatur auf Diffusionshemmung für die Reaktion zu untersuchen. Wenn, bedingt durch das enge Rohr zwischen Reaktionskammer und Manometer, die Konzentration der Reaktionsprodukte nicht überall in der Apparatur gleich ist, kann die Reaktionkinetik verfälscht sein. Es kann eine




FIGUR 3: Reaktions-Apparatur

maximale Diffusionsgeschwindigkeit bei jeder Temperatur erreicht werden, die ihrerseits von dem Konzentrationsgradienten abhängig ist. Diese Diffusion der Reaktionsprodukte vom Reaktionsraum in der Meßteil könnte langsamer verlaufen als die Entstehung der Reaktionsprodukte selbst. Eine 1. Ordnung der chemischen Reaktion würde dann durch die Diffusion verfälscht als geringere Ordnung gemessen werden.

Eine solche Diffusionshemmung wurde an der Apparatur von KRAL (Lit. 25a) und VOGL (Lit. 52) unter gewissen Bedingungen festgestellt (Lit. 53). Deshalb wurden folgende Experimente vorausgeschickt:

1) Es wurden etwa $10^{-2}$ torr $H_2$ in die Reaktionskammer und in den Meßteil der Apparatur eingeführt. Der genaue Druck wurde mit dem McLeod Manometer gemessen.

2) Hahn H-1 wurde zugedreht, und der Wasserstoff aus dem Meßteil wurde ausgepumpt, bis der Druck $10^{-6}$ betrug.

3) Hähne H-2 und H-5 wurden zugedreht und 25 torr HCOOH durch die Hähne H-4 und H-3 in die Apparatur zugelassen. Hahn H-3 wurde zugedreht und die HCOOH in dem Kühlfinger mit flüssigem $N_2$ ausgefroren. Unkondensierbare Gase wurden über Hahn H-2 abgepumpt, bis der Druck wieder $10^{-6}$ erreichte.

4) Hahn H-2 wurde zugedreht und die HCOOH aufgetaut. Hahn H-1 wurde für 30 Sek. aufgemacht und dann wieder zugedreht. Die HCOOH wurde wieder ausgefroren und der Druck des durchdiffundierten Wasserstoffs mit dem McLeod gemessen.

5) Die HCOOH wurde nochmals aufgetaut, der Hahn H-1 für weitere 30 Sek. aufgemacht und der gesamte während 1 Min. (2x30 Sek.) durchdiffundierte Wasserstoff wieder nach vorherigem

Ausfrieren der HCOOH gemessen.

6) Dies wurde wiederholt, bis der $H_2$-Druck konstant blieb.

Trotz des hohen $H_2$-Druckes von $10^{-2}$ torr (gewöhnlich betrug dieser nach 20 Min. Reaktion $10^{-3}$ torr) war eine Zeit von 12 Min. nötig, um Gleichgewicht zu erreichen. In der Wahl des Meßverfahrens mußte dieser Grenzwert berücksichtigt werden.

5. Allgemeines Meßverfahren.

Die Apparatur wurde bis zu einem Druck von $10^{-6}$ torr evakuiert und die Reaktionskammer auf die erwünschte Temperatur gebracht, ehe die Reaktion begann.

1) Hähne H-5 und H-2 wurden zugedreht, und die nötige Säuremenge wurde durch Hähne H-4 und H-3 in die Apparatur gelassen.
2) Hahn H-3 wurde zugedreht und die HCOOH mit flüssigem $N_2$ ausgefroren. Unkondensierbare Gase wurden über Hahn H-2 abgepumpt, bis das Vakuum mindestens $10^{-5}$ torr an dem McLeod Manometer zeigte.
3) Dieser Druck wurde als Anfangsdruck notiert und Hahn H-2 wieder zugemacht. Die Säure wurde dann sehr schnell mit einem Heißluftgebläse aufgetaut. Die Anfangszeit der Reaktion wurde festgelegt, wenn der Druck 10 torr erreichte. Das Auftauen benötigte etwa 10 Sek. Zeit.
4) Nachdem die Reaktion für die erwünschte Zeit gelaufen war, wurde die Säure wieder mit flüssigem $N_2$ ausgefroren. Die Endzeit wurde 10 Sek. nachdem der Kühlfinger gekühlt war, gestoppt. In dieser Zeit war der Druck bis auf weniger als 1 torr herabgesunken.
5) Nach 5-10 Minuten wurde der Druck des übriggebliebenen

Gases ($H_2$) mit dem McLeod Manometer gemessen.

6) Dieses Gas wurde dann abgepumpt und der Zyklus wiederholt, bis der Wert für dp/dt hinreichend genau reproduziert war.

Da durch die Reaktion weniger als 1% der Säure umgesetzt wurde, konnte die Säure im Kühlfinger mehrmals benutzt werden, ohne daß der Anfangsdruck sich merklich änderte, Das produzierte $CO_2$ konnte vernachlässigt werden und wurde nur gelegentlich entfernt, wozu man den Kühlfinger mit einer flüssigen $N_2$/Methanol-Mischung auf -40°C abkühlte und das unkondensierte $CO_2$ abpumpte. Das $CO_2$ selbst hat keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit (Lit. 22, 23).

Zwischen jeder neuen D-Säure wurde die Apparatur bis auf $10^{-6}$ torr evakuiert. Der Kontakt wurde über Nacht auf 250°C gehalten, um die Spuren der zuvor verwendeten Säure zu entfernen.

6. Die Reaktionsprodukte.

Obwohl die Reaktionsprodukte an Metallen fast ausschließlich $H_2$ und $CO_2$ sind, war es notwendig, diese Tatsache bei niedriger Temperatur zu bestätigen.

Dieser Nachweis erfolgte, indem Proben der Reaktionsgase von jedem Katalysator in einem Gas-Chromatographen (BECKMANN GC-2) analysiert wurden. Mit einer FLEXOL-WEICHMACHER 8N8-Kolonne und Argon Trägergas 20 psig (42 ml./Min.) konnten bei 100°C zwei Peaks als $H_2$ und CO oder $CO_2$ identifiziert werden. Eine weitere Analyse der Reaktionsprodukte mit einer SILIKAGEL Kollonne bei 100°C und $H_2$ Trägergas 20 psig (42 ml./Min.) ergab in allen Fällen nur anwesendes $CO_2$. Dies zeigt, daß die Reaktionsprodukte ausschließlich $H_2$ und $CO_2$ sind.

## IV. Die Resultate.

### 1. Die Zersetzung an Silber.

Obwohl KRAL (Lit. 25a) schon den kinetischen Isotopie-Effekt an Silber beobachtete, wurden seine Messungen deshalb wiederholt, weil erstens der Deuterierungsgrad seiner Säuren nicht genau bekannt war und zweitens die mögliche Diffusionshemmung dieser Messungen überprüft werden sollte.

Es wurde beobachtet, daß die selbsthergestellte HCOOH eine andere Reaktionsgeschwindigkeit aufwies als die Säure von Riedel de Haen, aber keinen Unterschied zur Säure "nach Schwab" zeigte. Da bei dieser Säure keine Phosphorverbindungen im Herstellungsprozeß verwendet wurden (Lit. 98), scheint es unwahrscheinlich, daß die gleichen Reaktionsgeschwindigkeitswerte der HCOOH nach SCHWAB und der selbst hergestellten HCOOH auf Verunreinigungen zurückzuführen sind.

Nach einer Vakuumdestillation der Säure von Riedel de Haen mit $P_2O_5$ verschwand die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten. Während des Versuches mit der selbsthergestellten HCOOH wurden die gefundenen Werte mit denen der Säure nach Schwab zu Kontrollzwecken verglichen.

#### a) Reaktionskinetik

Zwischen einer Temperatur von 190 - 250°C fand KRAL oberhalb 1 torr HCOOH eine Reaktion nullter Ordnung. TAMARU (Lit. 22) fand bei 160°C bei höherem Druck ( > 25 torr) nullte Ordnung, ebenso RIENÄCKER (Lit. 54), der nullte Ordnung bei 200°C mit 25 torr fand. In den folgenden Versuchen wurde beobachtet, daß die Änderung des HCOOH-Druckes zwischen 25-35 torr keine

Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der höchsten Meßtemperatur von 175°C hervorrief. Demnach rechtfertigen die Resultate die nullte Ordnung. Die Kinetik, die für HCOOH gemessen worden war, wurde auch für die anderen D-Säuren als gültig angenommen.

b) Aktivierungsenergie

Die Resultate für die Zersetzung der Säuren an Ag-Blech (geometrische Oberfläche 2 $cm^2$) sind in Figur 4 wiedergegeben. Der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit v, als Zunahme des $H_2$-Druckes/Min gemessen, ist gegen die reziproke absolute Temperatur ($10^3/T$) aufgetragen. Die erhaltene Gerade ist in Übereinstimmung mit der Arrhenius'schen Beziehung:

$$K = K_o \cdot e^{-q/RT} \qquad (24)$$

Da die Messungen in der nullten Ordnung vorgenommen sind, ist:

$$v = K.p_s^n = K.p_s^o = K \qquad (25)$$

wobei:

v = Reaktionsgeschwindigkeit (torr $H_2$/Min).

K = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

$p_s$ = Säuredruck (torr)

n = formale Ordnung der Reaktion

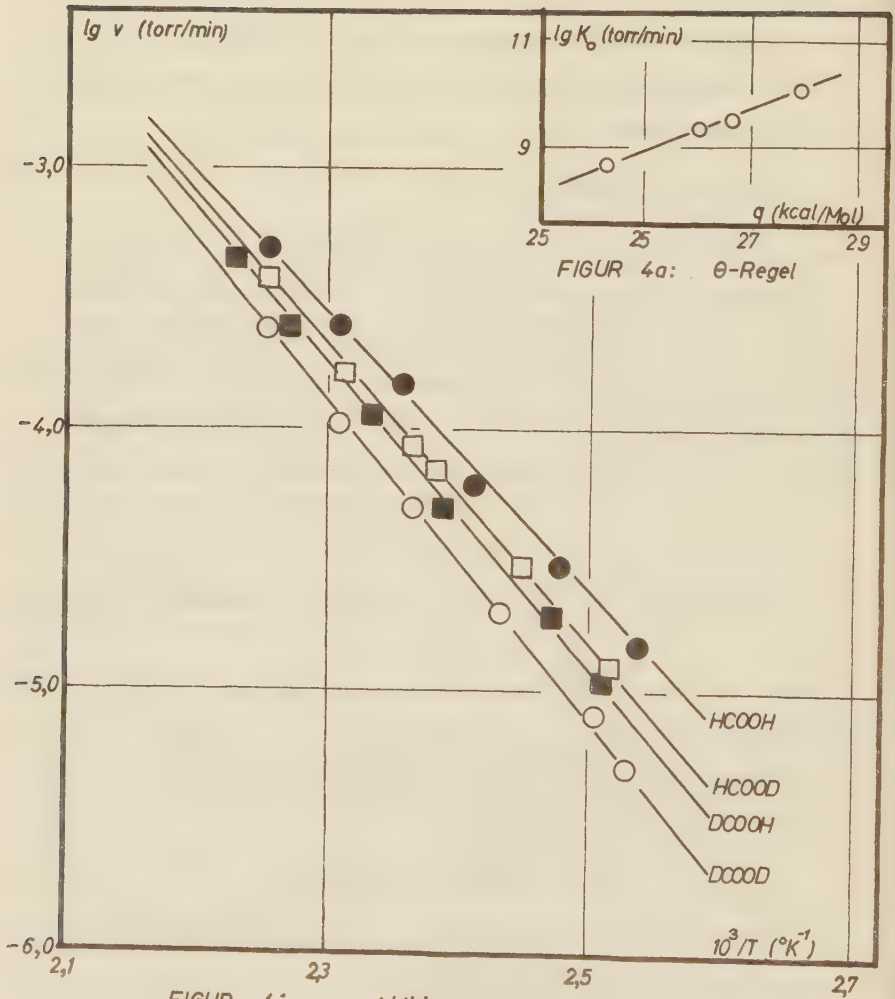
q = Aktivierungsenergie der Reaktion (kcal/Mol)

$K_o$ = Häufigkeitsfaktor

Weiter ist:

$$\lg v = \frac{-q}{2{,}3R}\left(\frac{10^3}{T}\right) + \lg K_o \cdot \qquad (24a)$$

Aus der Neigung der Geraden erhält man die Aktivierungsenergie der Zersetzung. Die Werte sind gemeinsam mit Werten des Häufig-




FIGUR 4a: θ-Regel

FIGUR 4: Aktivierungsenergien an Ag

keitsfaktors in der Tabelle 11 (S. 64 ) wiedergegeben.

Da der kinetische Isotopie-Effekt gegeben ist durch

$\alpha = {}^{v}H/v_D$ , folgt:

$$\lg \alpha = \lg v_H - \lg v_D .$$

Die Unterschiede in den Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeiten bei einer bestimmten Temperatur, wie man sie aus den Arrhenius'schen Geraden erhält, führt zu den Werten von $\lg \alpha$ bei dieser Temperatur. $\lg \alpha$ -Werte sind für drei verschiedene Temperaturen in Tabelle 12 (S. 68 ) registriert.

Figur 4a zeigt die Θ-Regel, wobei die Aktivierungsenergie ($\alpha$) gegen des Logarithmus des Häufigkeitsfaktors ($\lg K_o$) aufgetragen ist. Die Θ-Regel wird später diskutiert werden, aber schon jetzt soll darauf hingewiesen werden, daß eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Θ-Regel auf einem einzigen Kontakt zu erwarten ist, da die reagierenden Molekel nur isotope Unterschiede zeigen. Anders wäre es, wenn verschiedene Kontakte miteinander verglichen würden.

2. Die Zersetzung an Gold.

Die Messungen von VOGL an Au wurden auf Grund ähnlicher Überlegungen wiederholt, wie dies für die Ag-Messungen von KRAL galt.

a) Reaktionskinetik.

Die Literatur zeigt keine Übereinstimmungen darin, in welchem Bereich die Reaktion nach nullter Ordnung verläuft. Neben VOGL (Lit. 52), der nullte Ordnung oberhalb 5 torr HCOOH bei

einer Temperatur von 200 - 250°C fand, wies RIENÄCKER (Lit. 54, 55) bei 120 - 220°C und 30 torr nullte Ordnung nach. ELEY (Lit. 28) nahm, auf Grund dieser Arbeit und einer von SOSNOVSKY (Lit. 55) an, nullte Ordnung sei auch bei einer Temperatur von 110 - 190°C und einen Druck von $10^{-3}$ torr vorhanden. SACHTLER (Lit. 27) fand etwa eine drei-Viertel Ordnung zwischen 120 - 250°C bei einem HCOOH-Druck bis zu 25 torr.

Aus diesen Resultaten folgt, daß nur bei niedriger Temperatur und hohem Druck eine nullte Ordnung zu erwarten ist.

Unglücklicherweise setzt die Kondensation der Ameisensäure in der Apparatur eine obere Grenze für den Druck. Es wurde ein maximaler Druck von 40 torr HCOOH bei Zimmertemperatur von 25°C erreicht.

Die andere Alternative wäre, bei niedriger Temperatur zu arbeiten. Um dann aber eine genügende Reaktionsgeschwindigkeit zu erzeugen, muß eine große Katalysatoroberfläche vorhanden sein. Dies wurde erreicht, indem Goldspäne als Kontakt benutzt wurden, obwohl diese Methode den Nachteil hatte, daß die Oberfläche nicht genau gemessen werden konnte.

Die Kinetik wurde bei der höchsten Meßtemperatur des niedrigen Temperaturbereichs gemessen. Die Reaktionsgeschwindigkeit (v) wurde bei verschiedenen Anfangsdrucken ($p_s$) gemessen. Die Werte sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

In Figur 5 ist lg v gegen lg $p_s$ aufgetragen.

Dabei bedeutet $p_s$ den Gesamtdruck der HCOOH und $p_s$ (Monomer) den Druck-Anteil der monomeren Form (siehe V, 2).

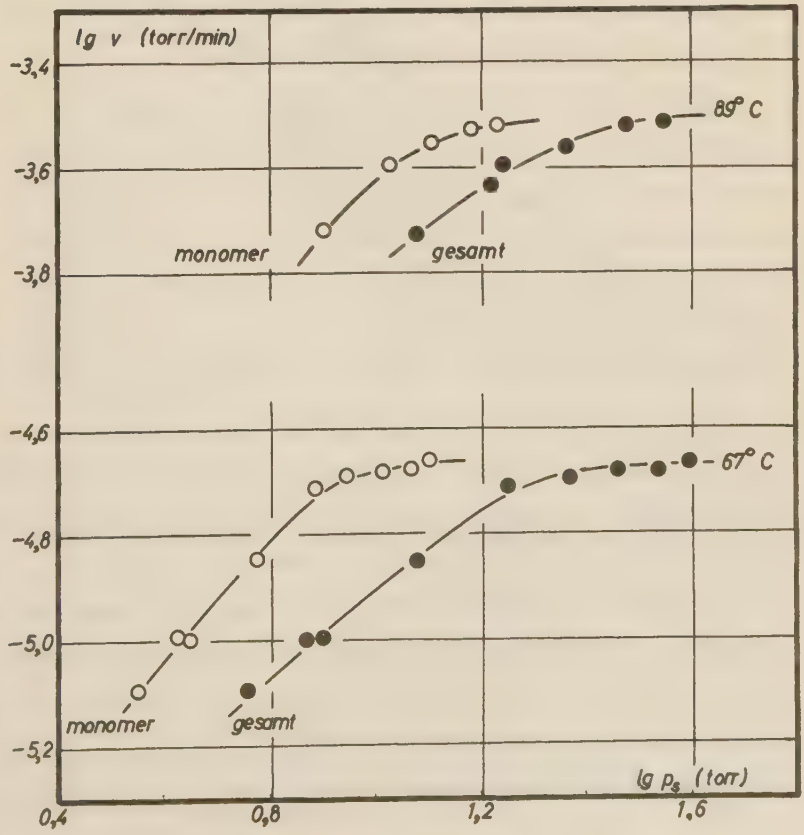
Tabelle 4: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Anfangsdruck

T = 67°C

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p_s$ (torr) | 5,8 | 7,5 | 8,0 | 12,0 | 18,0 | 23,0 | 29,0 | 35,0 | 40,0 |
| $p_s$ (Monomer) | 3,6 | 4,3 | 4,5 | 5,9 | 7,7 | 9,0 | 10,4 | 11,6 | 12,6 |
| $v.10^5$ (torr/Min) | 0,8 | 1,0 | 1,0 | 1,4 | 2,0 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,2 |

T = 89°C

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $p_s$ (torr) | 12,0 | 16,5 | 17,5 | 23,0 | 35,0 | 30,0 |
| $p_s$ (Monomer) | 7,9 | 9,6 | 10,4 | 12,6 | 16,7 | 15,1 |
| $v.10^5$ (torr/Min) | 18,6 | 23,0 | 25,0 | 27,5 | 30,7 | 29,8 |




FIGUR 5: Reaktionskinetik an Au

Darin sieht man, daß bei 40 torr oder mehr die Reaktion nach nullter Ordnung bis etwa 90°C verläuft. Dies stimmt gut überein mit den Resultaten von SACHTLER, jedoch weniger gut mit denen von RIENÄCKER. Es widerspricht dagegen den Messungen von VOGL und den Annahmen von ELEY.

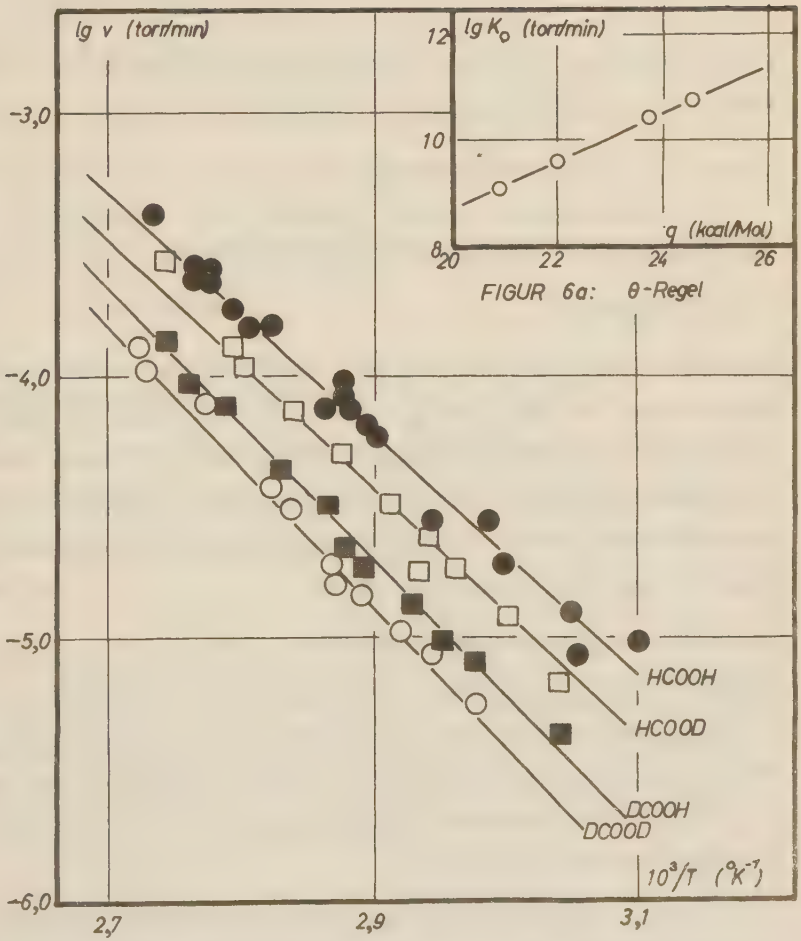
Unterhalb 40 torr verlief die Reaktion nach gebrochener Ordnung, worauf aber nicht näher eingegangen wurde.

Die Aktivierungsenergien in der nullten Ordnung wurden bei 40 torr Säuredruck und mit einer Höchsttemperatur von 90°C gemessen.

b) Aktivierungsenergien bei nullter Ordnung

In Figur 6 sind die Resultate für die Zersetzung an 5,3 g Goldspänen als Arrhenius-Diagramm wiedergegeben. Die Arrhenius'sche Beziehung ist gut erfüllt, und die erhaltenen Werte für q und lg $K_o$ sind in Tabelle 11 (S. 64 ) aufgezeichnet. Die lg $\alpha$ - Werte sind in Tabelle 12 (S. 68 ) wiedergegeben. (Fig. 6a zeigt die $\Theta$ Regel für die verschiedenen Säuren. Wieder wird eine gute Übereinstimmung erhalten).

Der Wert von 20,9 kcal/Mol für die Aktivierungsenergie bei der Zersetzung der HCOOH auf Au stimmt schlecht mit dem Wert 12,5 kcal/Mol von SCHWAB (Lit. 3) und 12,4 kcal/Mol von VOGL überein. Wie schon vorgeschlagen besteht die Möglichkeit, daß sich die Werte von VOGL nicht auf die nullte Ordnung beziehen, während sich die Werte von SCHWAB auf einen wesentlich höheren Temperaturbereich (300 - 400°C) beziehen. Um dies zu beweisen, wurden die experimentellen Bedingungen geändert, so daß die Messungen in der gebrochenen Ordnung lagen. Es ist dann zu




FIGUR 6a: θ-Regel

FIGUR 6: Aktivierungsenergien an Au

erwarten, daß die Aktivierungsenergie abnehmen wird. Es ist gezeigt worden (Lit. 57, 58, 59), daß:

$$q_o - q_1 = \lambda \quad (\lambda \text{ ist die Adsorptionswärme})$$

gilt, wobei die Indizes sich auf die Reaktionsordnungen beziehen. Da $\lambda$ positiv ist, ist zu erwarten:

$$q_o > q_{gebrochen} > q_1 .$$

c) Aktivierungsenergie in gebrochener Ordnung

i) An Goldspänen

Bei einem Druck von etwa 0,1 torr HCOOH und in einem Temperaturbereich von 90 - 150°C erhält man gebrochene Ordnung. Bemühungen um einen konstanten Anfangsdruck der Säure durch Gleichgewichtseinstellung mit fester HCOOH ( -65°C), die in den Kühlfinger gefüllt war, mislangen wegen der langsamen Einstellung dieses Gleichgewichts.

Es wurde folgende Methode angewandt:
Genügend Säure, um einen Druck von $10^{-1}$ torr zu erzielen, wurde im Kühlfinger eingefroren; die Apparatur war dabei vorher auf $10^{-6}$ torr evakuiert. Es wurde das gleiche Verfahren wie auf S. 26 geschildert benutzt. Jedoch mußte nach jedem Meßpunkt frische Säure benutzt werden.

Der Nachteil dieser Methode lag in der Unsicherheit des Anfangsdruckes. Eine langsame Nullpunktsverschiebung des Thermotron-Meßgerätes und die Desorption der HCOOH von den Apparaturwänden führte zu einer großen Schwankung der Meßpunkte. Die diesbezüglichen Resultate in der Tabelle 7 (S. 51) sind entsprechend ungenau.

ii) An Goldblech

Um Messungen in der ersten Ordnung zu ermöglichen, wurde in einem höherem Temperaturbereich (150 - 250°C) bei niedrigerem Druck ($2{,}5.10^{-2}$ torr) gemessen. Da die Reaktionsgeschwindigkeit an Goldspänen jedoch zu groß war, wurde eine kleinere Oberfläche (0,5 $cm^2$ Goldblech) als Kontakt benutzt.

Eine Bestimmung der Reaktionsordnung, gemäß Gl. (25), ergab allerdings nicht erste Ordnung, sondern eine Ordnung von etwa 0,5. Die Aktivierungsenergie für HCOOH ist in Tabelle 7 (S.51 ) wiedergegeben.

3. Die Zersetzung an Blattgold

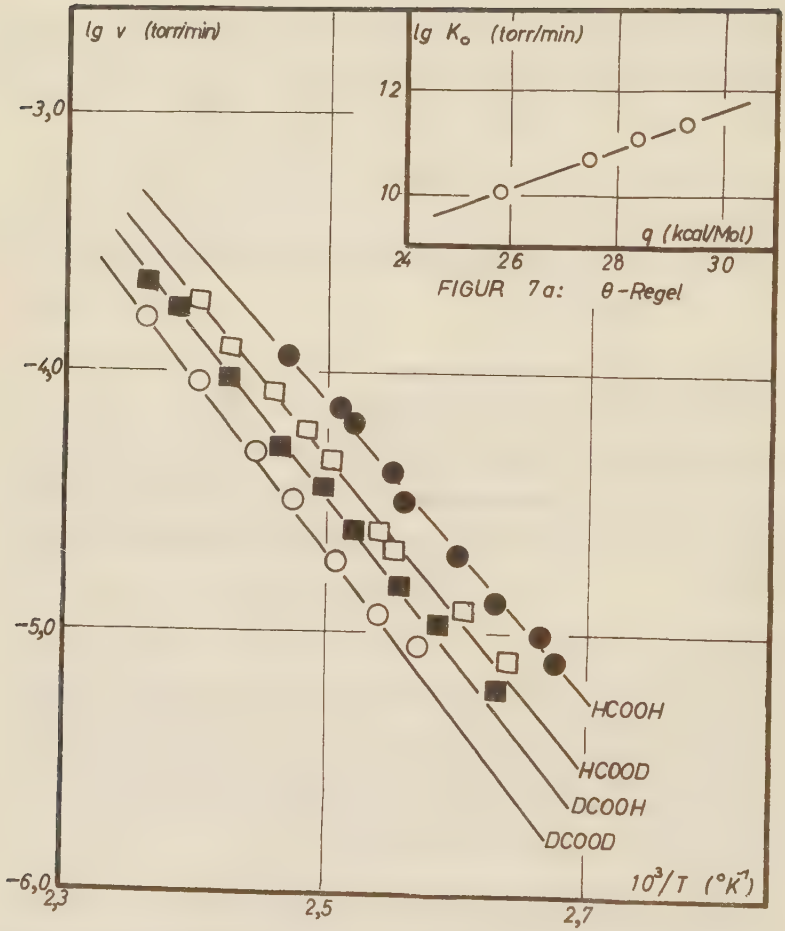
Obwohl das Blattgold keine definierte Zusammensetzung hat, so daß Vergleiche mit Literaturwerten für die Aktivierungsenergie nicht möglich sind, sind die $\alpha$- Werte sehr gut auszuwerten.

a) Reaktionskinetik

Bei einer Temperatur von 125°C war die Reaktionsgeschwindigkeit der HCOOH-Zersetzung zwischen 25 und 35 torr konstant. Die folgenden Messungen bei einem HCOOH-Druck von 30 torr liegen somit in der nullten Ordnung.

b) Aktivierungsenergie in der nullten Ordnung

Die Resultate für die Zersetzung der Säure an $\sim 200$ $cm^2$ Blattgoldfolie sind in Figur 7 mit lg v gegen 1/T wiedergegeben. Die Werte für q und lg $K_o$ finden sich in Tabelle 11 (S. 64), für lg$\alpha$ in Tabelle 12 (S. 68).
Die Θ-Regel ist mit großer Genauigkeit, wie Figur 7a zeigt, erfüllt.




FIGUR 7a: θ-Regel

FIGUR 7: Aktivierungsenergien an Blattgold "Au"

4. Die Zersetzung an Kupfer

Die Messungen auf Cu schließen die IB Metallgruppe ab.

a) Reaktionskinetik

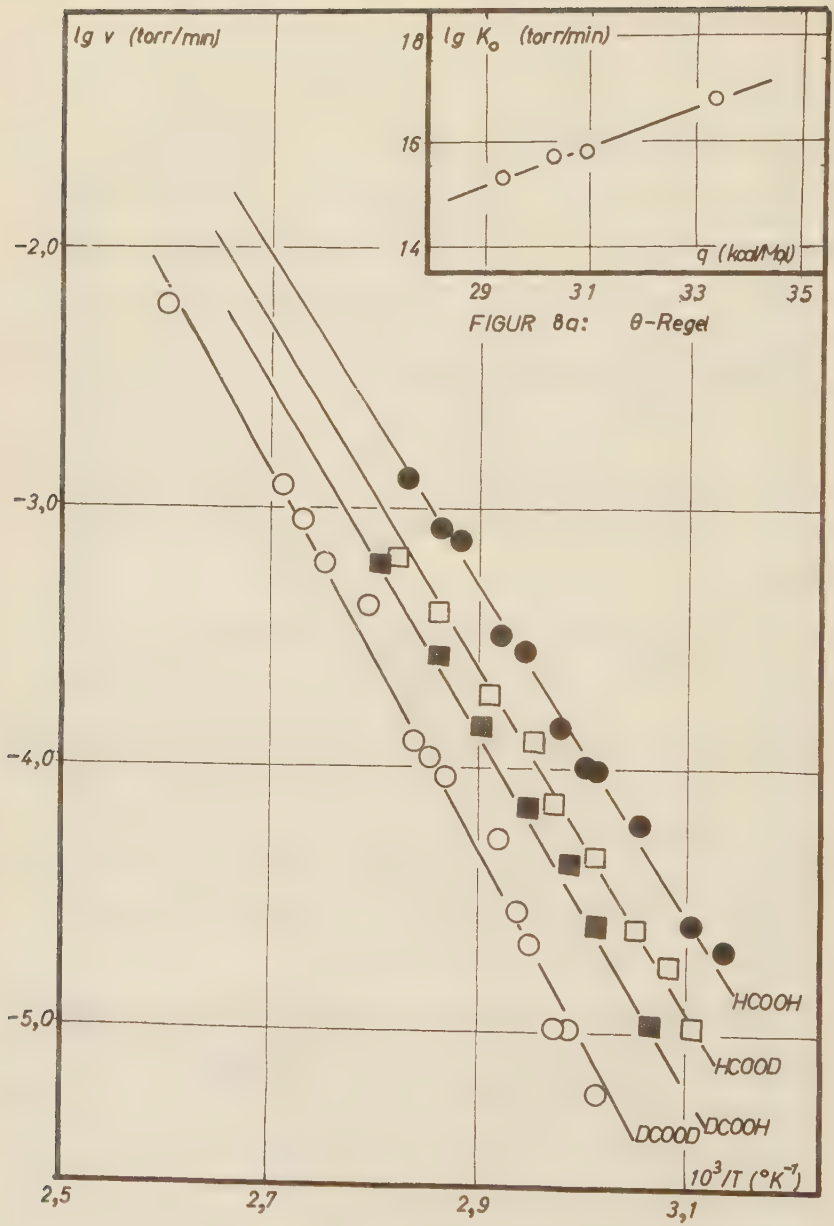
Es gibt hier gute Übereinstimmung mit den in der Literatur gegebenen Werten, die das Gebiet der nullten Ordnung für die HCOOH-Zersetzung abgrenzen. So fanden RIENÄCKER (Lit. 54, 56) bei 25 torr HCOOH Druck bis zu 220°C und TAMARU (Lit. 23) bei 99°C oberhalb 2 torr HCOOH nullte Ordnung.

Die obigen Resultate konnten bestätigt werden. Messungen bei 90°C zwischen 10 - 35 torr HCOOH ergaben nullte Ordnung. Die folgenden Messungen wurden bei 30 torr unterhalb 90°C ausgeführt.

b) Aktivierungsenergie in der nullten Ordnung

Die 2,7 g Cu Pulver waren anfangs etwas dunkel in der Farbe, hatten aber nach der Reaktion rote Stellen. Da sich dies wahrscheinlich durch das Verschwinden einer Oxydschicht erklären ließ, wurde das Cu über Nacht bei 250°C unter einer $H_2$ Atmosphäre reduziert. Die Oberfläche sah gleichmäßig "rosa" aus. Die Aktivität wurde durch diese Behandlung etwas gesteigert.

Die Resultate sind in Figur 8 angegeben. Obwohl sich ziemlich große Schwankungen zeigten, ist die Erfüllung der Arrhenius'schen Beziehung zufriedenstellend. Die Werte der Aktivierungsenergie für HCOOH vor und nach der Reduktion betrugen 29,1 bzw. 29,3 kcal/Mol, was eine gute Übereinstimmung beweist. Weitere Werte von q und lg $K_o$ sind in Tabelle 11 (S.64 ) wiedergegeben, von lg $\alpha$ in Tabelle 12 (S.68 ) .




FIGUR 8a: θ-Regel

FIGUR 8: Aktivierungsenergien an Cu

Die Θ-Regel, Figur 8a, ist trotz der großen Meßschwankungen gut erfüllt.

Die hergestellte HCOOH und die HCOOH "nach Schwab" zeigten die gleiche Aktivität.

5. Die Zersetzung an Palladium

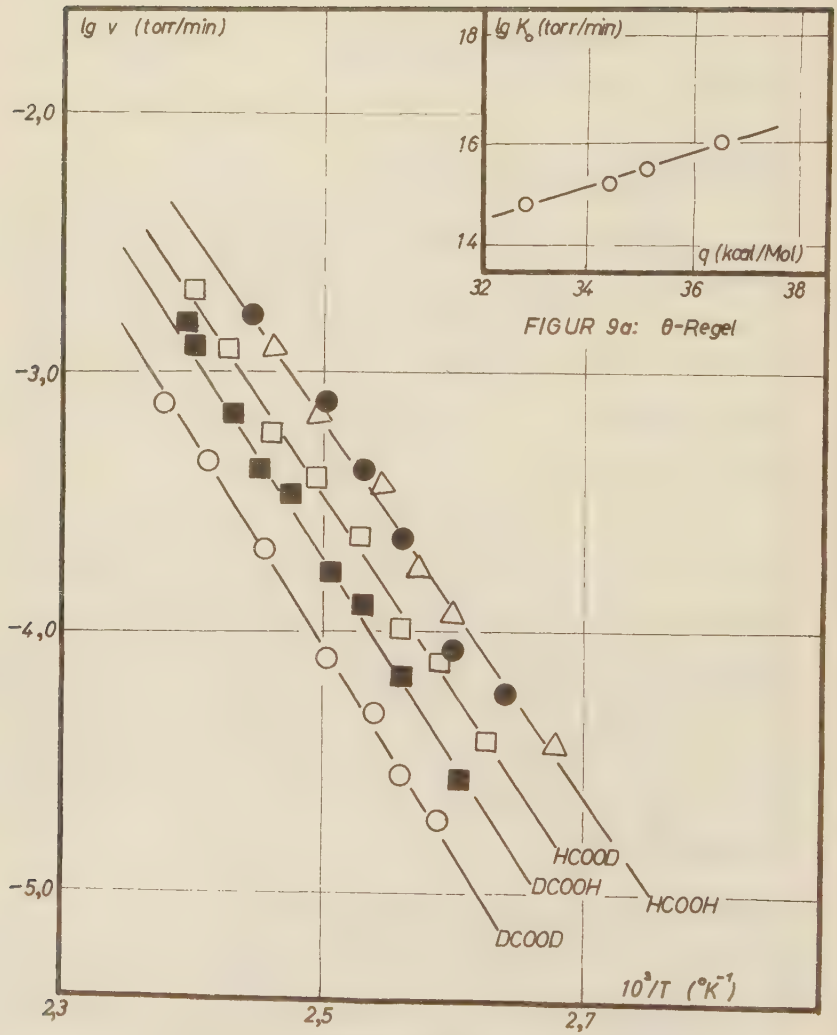
Da die Au-Pd Legierungen eine homogene Reihe von 100% Au bis 100% Pd bilden (Lit. 60), sollte es möglich sein, die Auswirkung der Ausfüllung der "d-Löcher" zu beobachten. (Lit. 28, 61). Als Vorstufe wurde der kinetische Isotopie-Effekt an Pd gemessen.

a) Reaktionskinetik

In seiner Arbeit nahm ELEY (Lit. 28) an, daß bei einem HCOOH-Druck von $10^{-3}$ torr und einer Temperatur von 25 - 60°C die Reaktion an Pd noch nach nullter Ordnung verliefe. Diese Annahme erscheint jedoch zweifelhaft; deshalb wurde die Kinetik bei einer Temperatur von 140°C erneut gemessen. Zwischen 6 und 35 torr HCOOH wurde in der Tat nullte Ordnung gefunden, und die folgenden Messungen wurden bei einem Druck von 30 torr ausgeführt.

b) Aktivierungsenergie an Palladium-Blech.

Der Katalysator bestand aus 11 $cm^2$ Pd-Blech. Die Resultate zeigt Figur 9, die eine gute Übereinstimmung mit der Arrhenius'schen Beziehung gibt. Die q- und lg $K_o$-Werte gibt Tabelle 11 (S. 64) wieder, die lg $\alpha$ -Werte Tabelle 12 (S. 68 ). Die Aktivität der HCOOH nach SCHWAB und der hergestellten HCOOH war gleich, was Figur 9 zeigt.




FIGUR 9a: θ-Regel

FIGUR 9: Aktivierungsenergien an α-Pd-H ($Pd_\alpha$)

Auch die Θ-Regel, Figur 9a, ist erfüllt.

Die Edelmetalle sind im allgemeinen gute Katalysatoren mit einer niederen Aktivierungsenergie. Der hier gefundene hohe Wert für die Aktivierungsenergie ist deshalb überraschend. Der gemessene Wert von 32,8 kcal/Mol stimmt auch nicht mit Literaturwerten überein. So erhalten SCHWAB (Lit. 3) 15,3 kcal/Mol und RIENÄCKER (Lit. 56) 8,0 kcal/Mol. Trotzdem findet sich in der Literatur (Lit. 57) ein Wert von 33,0 kcal/Mol bei Anwesenheit von $H_2$, der sich sogar bei Anwesenheit von $O_2$ auf 39,0 kcal/Mol erhöht.

Daraus folgt, daß die Aktivierungsenergie sehr von den experimentellen Bedingungen abhängig ist. Besonders wurde der Grund für diese großen Unterschiede von q der Anwesenheit von Wasserstoff, wegen der großen $H_2$-Löslichkeit in Pd, zugeschrieben.

Versuche, bei denen der Kontakt zwischen den einzelnen Meßpunkten auf 250°C unter $10^{-6}$ torr geheizt wurde, zeigten keine Veränderungen in der Aktivität. Es wurde deshalb an Pd-Spänen gemessen, da die größere Kontaktoberfläche mögliche Oberflächenerscheinungen verstärken konnte.

c) Messungen an Pd-Spänen.

Die Messungen an Pd-Blech zeigten gegenüber der Vorbehandlung keine Einflüsse. Dagegen erweist sich die Aktivität der Späne als sehr abhängig von der Anwesenheit des Wasserstoffs. Um diesen $H_2$-Effekt nachzuweisen, wurden deshalb zwei verschiedene Vorbehandlungsmethoden angewandt.

i) Zwischen jedem Meßpunkt wurde die Apparatur auf $10^{-6}$ torr evakuiert. Der Strom im Heizofen wurde erhöht, um eine Tem-

peratur von 250°C in der Reaktionskammer zu erreichen. Nach einer Stunde wurde dieser Strom auf die notwendige Meßtemperatur reguliert. Wenn die Meßtemperatur konstant war, wurde der nächste Punkt gemessen.

ii) Bei einer Temperatur von 70°C wurde der Katalysator über Nacht in Berührung mit dem Gemisch der Wasserstoff- und Deuterium-Zersetzungsgase (p = 50 torr) der benutzten Säure gebracht. (Das $CO_2$ wurde durch Ausfrieren entfernt.) Zwischen je zwei Meßpunkten wurde ausgepumpt. Die Temperatur wurde nur wenig von Punkt zu Punkt geändert, um das System so wenig wie möglich zu stören.

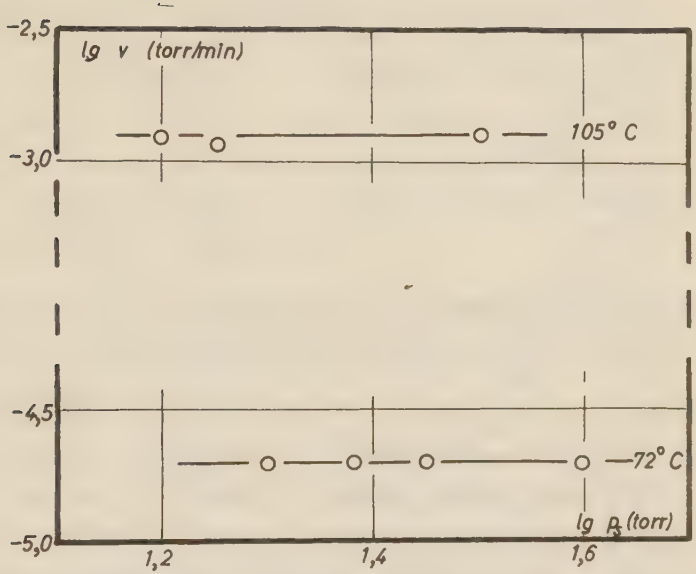
Die Einarbeitungstemperatur von 70°C, obwohl sie nur eine Zufällige war, zeigt sich von großer Bedeutung. Merkwürdige Änderungen der Aktivität waren um diese Temperatur herum zu beobachten, so daß es notwendig schien, die Kinetik oberhalb und unterhalb von 70°C noch einmal zu messen.

d) Reaktionskinetik an Pd-Spänen.

Mit Verfahren ii) wurde die Kinetik bei 105 und 72°C, jeweils zwischen 18 und 40 torr HCOOH, gemessen. Bei beiden Temperaturen waren die Reaktionsgeschwindigkeiten vom Druck unabhängig, d.h. es lag nullte Ordnung vor, wie Figur 10 zeigt.

e) Aktivierungsenergie an Pd-Spänen.

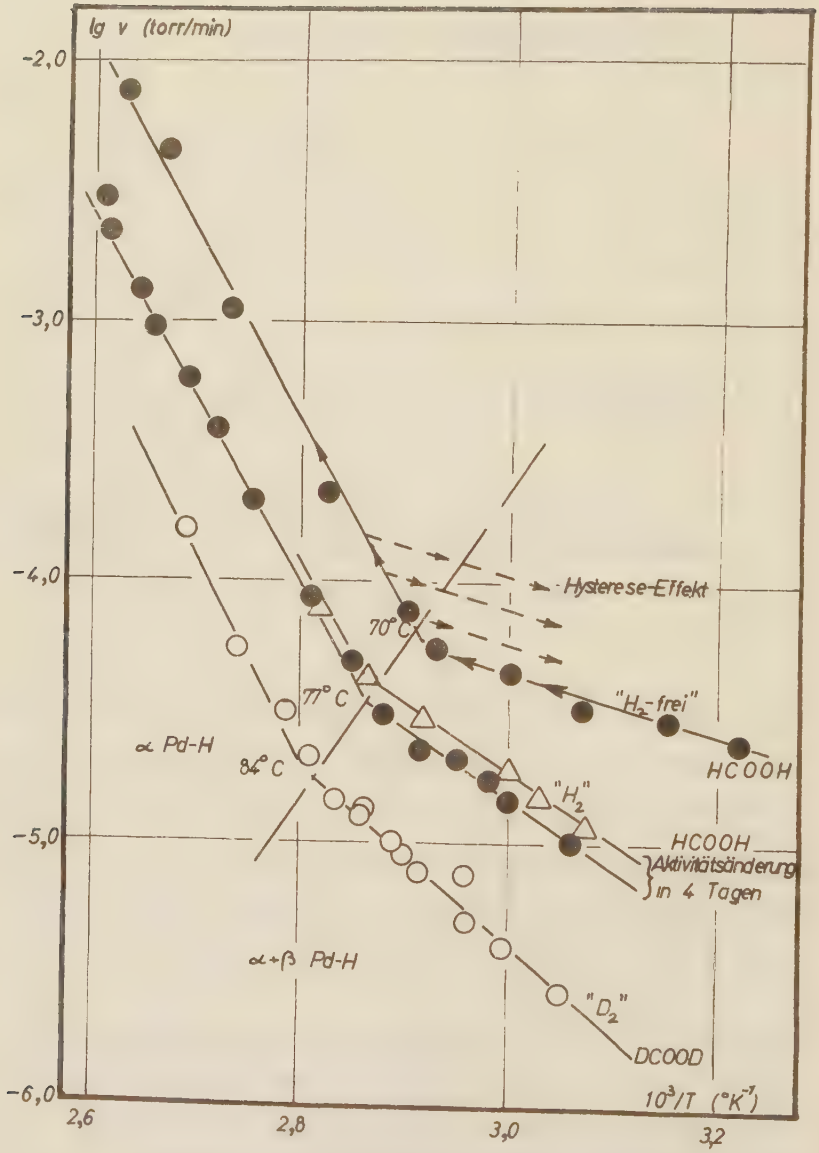
Die Resultate für die Zersetzung auf 1,1 g Pd Spänen sind in Figur 11 gezeigt. Die Kurve mit größter Aktivität ist als "$H_2$-frei" bezeichnet und wurde nach dem Verfahren i) gemessen. Dabei soll nicht gesagt sein, daß das Pd kein $H_2$ enthält. Wie LINDE und BORELIUS (Lit. 62) feststellten, mußten sie bis




FIGUR 10: Reaktionskinetik an Pd-Spänen

600°C unter $10^{-6}$ torr heizen, um $H_2$ vollkommen zu entfernen. Hinzu kommt, daß sich das während der Reaktion entwickelnde $H_2$ in Pd löst. Daher stammen wahrscheinlich die großen Schwankungen.

Eine Änderung der Aktivierungsenergie fand bei etwa 75°C für beide Meßverfahren i) und ii) statt. Dieser Knickpunkt war nicht vollkommen reversibel und zeigte eine Art von Hysteresis je nach dem, ob man sich ihm von oben oder von unten näherte. Wenn zuerst ein Punkt oberhalb der Knicktemperatur gemessen war und sofort die Messung eines Punktes unterhalb der Knicktemperatur erfolgte, war die gemessene Aktivität zu groß. Nach einiger Zeit nahm die Aktivität allmählich ab, bis der Punkt auf die Arrheinius'sche Gerade fiel, die den niedereren Temperaturen entsprach. Wenn dagegen in der Richtung von




FIGUR 11: Aktivierungsenergien an Pd

niedriger nach höherer Temperatur gemessen wurde, lagen alle Punkte auf der entsprechenden Arrhenius'schen Geraden der niedrigen Temperatur bis zum Umwandlungspunkt. Wenn dieser überschritten war, erhöhte sich die Aktivität sofort, und die Meßpunkte lagen auf der Arrhenius'schen Geraden, die der höheren Temperatur entsprach. Dieses Verhalten ist mit den Pfeilen in Figur 11 angedeutet.

Aus Figur 11 ist auch ersichtlich, daß die Einarbeitungstemperatur von 70°C glücklicherweise unterhalb dieser Umwandlungstemperatur lag.

Die Änderung der Aktivität des Katalysators "mit $H_2$", d. h. nach Verfahren ii) behandelt, über eine Zeitspanne von vier Tagen ist für HCOOH ebenfalls in Figur 11 gezeigt. Obwohl eine kleine Aktivitätsänderung eintrat, blieben jedoch die Aktivierungsenergien gleich.

Die D - Säuren zeigten einen ähnlichen Verlauf. Die Werte von DCOOD "mit $D_2$" sind in Figur 11 zum Vergleich angegeben.

Da die Aktivierungsenergien, die der höheren Temperatur entsprechen, mit den auf Pd-Blech gemessenen Werten gut übereinstimmen, wurde nur der Teil der Kurven weiter untersucht, der der Arrhenius'schen Geraden bei tiefer Temperatur entsprach. Da die Werte nach Verfahren i) ($H_2$-frei) weniger genau waren, als nach dem Verfahren ii), wurde der Katalysator über Nacht in seiner respektiven Zersetzungsmischung der Wasserstoffisotopen, gemäß Verfahren ii) belassen, ehe gemessen wurde.

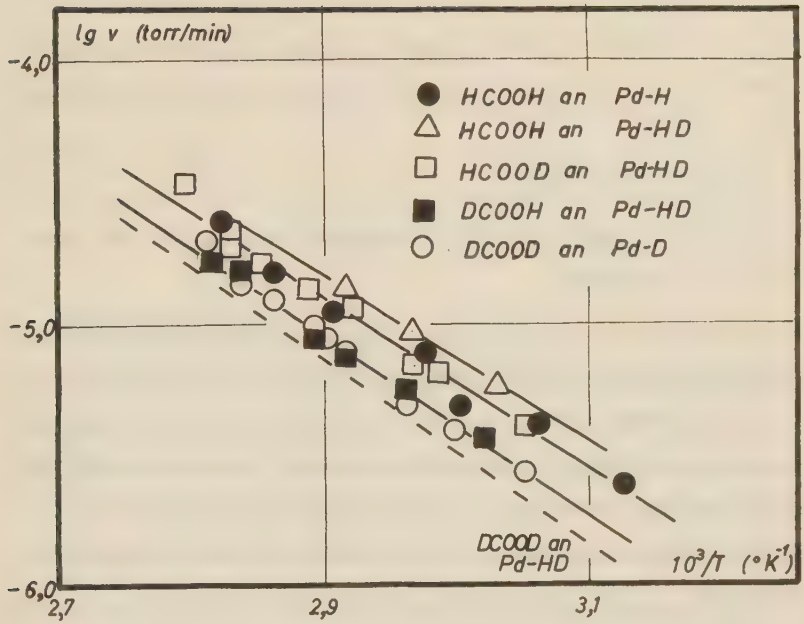
Es wurde weiter versucht, den Effekt der verschiedenen $H_2$ Isotopen zu bestimmen, indem HCOOH auf Pd, das mit HD, $H_2$ und $D_2$ statt $H_2$ gesättigt war, zersetzt wurde. Es konnten

nur wenige Meßpunkte bestimmt werden, da zu befürchten war, daß das entwickelte $H_2$ das Pd/HD Gleichgewicht stören könnte.

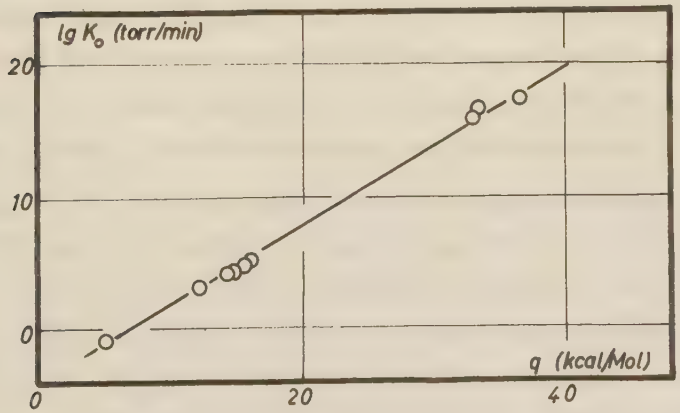
Die Resultate sind in Figur 12 notiert. Da sich die Aktivierungsenergie der HCOOH änderte, nachdem der Katalysator mit $D_2$ in Berührung kam, wurde sie nochmal gemessen. Die Säure "nach Schwab" und die selbst hergestellte Säure hatten wieder die gleiche Aktivität.

Werte von q und lg $K_o$ sind in Tabelle 11 (S. 64), Werte von lg$\alpha$ in Tabelle 12 (S. 68) angegeben. Die korrigierten Werte für lg $\alpha$ , die nach einer Methode, wie sie in der Diskussion beschrieben wird, berechnet wurden, sind ebenfalls in Tabelle 12 angegeben.

Für den ganzen Bereich der Aktivierungsenergien von 5,3 kcal/Mol bis 36,5 kcal/Mol gilt die Θ-Regel, wie dies in Figur 12a aufgezeigt wird.




FIGUR 12: Aktivierungsenergien an $\alpha_1$-Pd-H ($Pd_\beta$)




FIGUR 12a: Die θ-Regel

## V. Fehlerquellen

Die Fehlerquellen können in zwei Klassen eingeteilt werden: 1. die Ablese- und Meßfehler und 2. die Fehler des Systems.

### 1. Ablese- und Meßfehler

Diese Fehler liegen in der Bestimmung der Temperatur, der Zeit und des Drucks.

Die Temperatur wurde von Hand reguliert. Wenn genügend Zeit zur Gleichgewichtseinstellung gegeben war, war zumeist keine Nachregulierung während der Reaktion-Zeit nötig. Es wurden deshalb auch kleine Reaktionszeiten von 20 Minuten benutzt, um die Gefahr einer Temperaturveränderung zu vermindern. Während längerer Reaktionszeiten betrugen die Schwankungen höchstens $\pm$ 0,2°C. Das Thermoelement wurde öfters nachgeeicht.

Die Unsicherheit in der Bestimmung des exakten Zeitpunkts des Reaktionsanfangs bzw. -endes wurde durch den Einfrier- bzw. Auftauprozeß hervorgerufen. Dies ergab einen Fehler von etwa $\pm$ 15 sec in der Reaktionszeit, so daß bei der kleinsten Reaktionsdauer von 20 Minuten der Fehler etwa 0,2 % betrug und bei größerer Reaktionsdauer entsprechend geringer wurde.

Die genaue Messung des Säuredrucks wurde unwichtig, nachdem der Bereich der nullten Ordnung festgelegt war, jedoch spielt der Druck eine Rolle bei Messungen in gebrochener oder erster Ordnung. Wie schon erwähnt, ist der Thermotron-Indikator sehr ungenau. Es mußten für alle Fälle die Eichkurven für Luft benutzt werden, da keine Eichkurven für HCOOH zur Hand waren. Der Druck des gebildeten $H_2$ konnte mit guter Genauigkeit gemessen werden. Nur bei sehr niedrigem Druck läßt die Ge-

nauigkeit nach, so daß bei Reaktionen, die weniger als $2.10^{-4}$ torr $H_2$ in 20 Minuten bildeten, eine größere Reaktionszeit benutzt werden mußte.

Die Zeit, die das Ausfrieren der HCOOH brauchte, hing kaum von der $H_2$-Menge ab und lag zwischen 5 und 10 Minuten. Der Wert des Wasserstoffdruckes, der registriert wurde, war derjenige, der keine Änderung mehr nach drei Minuten zeigte.

2. Fehler des Systems.

Darunter werden Fehler verstanden, die von dem gemessenen System herrühren (z.B. Verunreinigungen der Säuren bzw. der Katalysatoren oder die Diffusionshemmung). Die Verunreinigungen in den Katalysatoren sind in der Diskussion der gemessenen Aktivierungsenergien behandelt.

Obwohl durch das angewandte Meßverfahren sonst mögliche Diffusionshemmungen in der Apparatur ausgeschlossen waren, besteht die Möglichkeit einer anderen Art von Diffusionshemmung, falls der Katalysator aus porösem Material besteht (Lit. 63). Dies war für Cu-Pulver der Fall. Die kleinen Partikeln bildeten zusammen einen porösen Körper. Wenn jetzt die Geschwindigkeit der $H_2$- und $CO_2$-Produktion so groß wird, daß der Reaktant HCOOH nicht bis ins Innere des Katalysators eindringen kann, dann lassen sich aus der Reaktionsgeschwindigkeit bei Druckveränderung oft falsche Schlüsse für die Kinetik ziehen. Jedoch kann diese Art von Diffusionshemmung nie eine nullte Ordnung vortäuschen, so daß die Gebiete der nullten Ordnung von diesem Effekt unabhängig sind. Nur bei den wenigen Messungen in der gebrochenen Ordnung wäre sie eventuell von Interesse.

Aus Tabelle 3 (S. 23 ) ist ersichtlich, daß außer bei HCOOD der Deuterierungsgrad groß genug war, um Korrekturen zu vernachlässigen. Für HCOOD muß aber eine Korrektur eingeführt werden, und zwar folgendermaßen:

Die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit $K_{gem}$ ist durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$K_{gem} = a K_{HH} + b K_{HD} \qquad (26)$$

wobei a und b die Molenbrüche von HCOOH bzw. HCOOD sind. $K_{HH}$ und $K_{HD}$ sind die jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für 100% HCOOH bzw. HCOOD.

Dann wird:

$$\alpha_{gem} = \frac{K_{HH}}{K_{gem}} = \frac{K_{HH}}{aK_{HH} + bK_{HD}} \qquad (27)$$

und

$$\alpha_{th} = \frac{K_{HH}}{K_{HD}} = \frac{b\,\alpha_{gem}}{1 - a\,\alpha_{gem}}. \qquad (28)$$

Aus Tabelle 3 (S. 23 ) ist a = 0,15 und b = 0,85 einzusetzen,

so daß:

$$\alpha_{th} = \frac{0{,}85\,\alpha_{gem}}{1 - 0{,}15\,\alpha_{gem}} \qquad (28a)$$

Diese Korrektur ist für HCOOD in den Figuren 17, 18 und 24 (VI, 3,a) gegeben.

Es mußte auch die Frage der absoluten Reinheit der Säuren beantwortet werden. RUKA, BROCKWAY und BOGGS (Lit. 24) zeigten, daß Säuren, die über $B_2O_3$ getrocknet wurden, Verunreinigungen enthalten, die nur langsam reagieren, so daß sich nur nach mehreren Stunden die wahre Zersetzungsgeschwindigkeit der Säure ergibt. Dieser Fehler konnte am besten umgangen werden,

wenn man vorher die Säure in einem Ionenaustauscher reinigte. Durch Versuche zeigte sich, daß "Amberlite IRA-410 Anion Exchange Resin" am wirksamsten war.

In der Tat waren die Reaktionsgeschwindigkeiten während der ersten Stunden anders als nach einigen Tagen. Diese "Einarbeitungszeit" ist eine übliche Erscheinung in der Katalyse (Lit. 6) und wird meistens der Änderung der Katalysatoroberfläche zugeschrieben.

Trotzdem wurde ein Unterschied zwischen der Aktivität der Säure von Riedel de Haen und der Säure "nach Schwab" bzw. der selbsthergestellten bemerkt. Da das Destillieren der Säuren von den Ampullen zu den Reaktionskammern eine weitere Reinigungsstufe für die hergestellten Säuren darstellte, ist es unwahrscheinlich, daß irgendwelche Phosphorverunreinigungen in merkbaren Mengen vorhanden sein konnten. Auch konnte HIROTA (Lit. 66) keine Änderung der Aktivität bei seinem Vergleich von 98% Säure mit einer über $P_2O_5$ getrockneten Säure finden.

Langsame Aktivitätsänderungen, die die $\alpha$-Werte beeinflussen könnten, wurden, wie folgt, kontrolliert:
Zuerst wurde mit HCOOH gemessen, dann mit den drei anderen Säuren und schließlich wieder mit HCOOH. In allen Fällen wurde keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit des HCOOH bemerkt.

Bei niedriger Temperatur muß der Effekt der Dimerisation der Säure erwogen werden, da sie möglicherweise Effekte auf die Kinetik ausüben könnte. WARING (Lit. 50) gibt folgenden Wert für die Gleichgewichtskonstante an:

$$K_p = \frac{[HCOOH]^2}{[(HCOOH)_2]} = 5{,}629 - \frac{2985}{T} + 0{,}760 \lg T \text{ (atm)} \qquad (29)$$

Für Au war die niedrigste Temperatur in der gebrochenen Ordnung 90°C. $K_p$ hat dann einen Wert von 164 torr, und beim benutzten Druck von $10^{-1}$ torr ist die Säure 100% monomer. Bei höherem Druck ist es möglich, daß die anscheinende Ordnung durch die Dimerisierung beeinflußt wird, da es denkbar wäre, daß die dimere Form eine andere Aktivität als die monomere besitzt, da ein Abschirmungseffekt vorhanden ist.

Für die Kinetik an Au ist der Monomerendruck bei 67°C und 89°C aus dem Gesamtdruck, in Gl. (29) eingesetzt, berechnet worden und in Tabelle 4 (S. 32) wiedergegeben. Die korrigierten Werte in Figur 5 zeigen mit Beziehung hierauf, daß sich bei 89°C oberhalb 40 torr Gesamtdruck (19 torr Monomer) und bei 67°C oberhalb 25 torr Gesamtdruck (11 torr Monomer) die nullte Ordnung vorfindet, so daß wahre Aktivierungsenergien erhalten werden.

Die Zersetzung der Ameisensäure findet auch an Glas statt (Lit. 55, 67, 72) und zwar mit einer Aktivierungsenergie von etwa 23 Kcal/Mol für die Dehydrierung. Leerläufe ohne Katalysator zeigten verglichen mit der Reaktion am Katalysator keine bemerkenswerte Zersetzung, so daß bei der niedrigen Reaktionstemperatur von 50 - 150°C keine Korrektur notwendig wurde.

Die Benutzung eines Quecksilber-Manometers gab die Gefahr einer Hg-Vergiftung des Kontakts. Um dies zu vermeiden, war der Hahn H-1 immer verschlossen, wenn die Apparatur ohne Aus-

pumpen stand. Auch wurde ein Stück Blattgoldfolie vor die Reaktionskammer geschaltet, um den Hg-Dampf zu adsorbieren. BOND und WELLS (Lit. 68) fanden eine irreversible Abnahme der Aktivität für die Reaktion:

$$C_2H_4 + H_2 \longrightarrow C_2H_6$$

auf einem Pd Katalysator, der stufenweise mit Hg vergiftet wurde. Mit dem Pd-Kontakt wurde aber ein solcher Vorgang nicht bemerkt, so daß angenommen werden konnte, daß er Hg-frei war, was auch für die anderen Kontakte angenommen wurde.

Die obigen Fehlerquellen führten zu einer Unsicherheit in den q- und in den lg $K_o$-Werten, die in Tabelle 11 angezeigt sind.

Die Ungenauigkeit für q schwankte zwischen 0,8% auf Ag und 5% auf $Pd_\beta$. Für die lg $K_o$-Werte betrug der Fehler 1,2% auf Ag bis 15% auf $Pd_\beta$.

## VI. Die Diskussion der Ergebnisse

### 1. Die Aktivierungsenergien

a) Silber

Die ersten Versuche an Silber zeigten eine Aktivierungsenergie von 24,3 kcal/Mol für die Zersetzung von HCOOH, im Vergleich zu 19,8 kcal/Mol nach Werten von KRAL (Lit. 25a).

Da die Frage der Reinheit der Säure als Grund dieses Unterschieds schon ausschied, blieb die Möglichkeit, daß Spuren von Verunreinigungen des Katalysators dafür verantwortlich sein könnten (siehe z.B. Lit. 3). Eine Spektralanalyse des Silbers, im Phys.-Chem. Institut der T.H. München ausgeführt, konnte aber diese Annahme wie Tabelle 5 zeigt nicht bestätigen.

Tabelle 5: Spektralanalyse des Silbers (% Verunreinigungen)

| Metall | Si | Pb | Mg | Ca | Cu | Na | Hg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ag Kontakt | $1.10^{-2}$ | - | $1.10^{-2}$ | $1.10^{-2}$ | $1.10^{-5}$ | $1.10^{-5}$ | $1.10^{-2}$ |
| Vergleich 99,99% Ag | $1.10^{-3}$ | $1.10^{-4}$ | $1.10^{-3}$ | $1.10^{-3}$ | $1.10^{-4}$ | - | - |

Der Grund für diese Diskrepanz muß irgendwo anders gesucht werden. VOGL fand für die Zersetzung von HCOOH eine nullte Ordnung bei 250°C oberhalb 3 torr; in einer anderen Apparatur zeigte sich aber der Übergang zur nullten Ordnung erst oberhalb 10 torr. Für beide Fälle sind die Zersetzungsgeschwindigkeiten gleich. Es ist jedoch merkwürdig, daß das Gebiet der nullten Ordnung von der Apparatur abhängen sollte und könnte vielleicht durch eine Diffusionshemmung erklärt werden. Tatsächlich konnte SCHMID (Lit. 53) in der ersten Apparatur

eine Diffusionshemmung, die anscheinend die Aktivierungsenergien änderte, feststellen.

In Tabelle 6 sind, mit besonderen Hinweis auf experimentelle Bedingungen, verschiedene Literaturwerte für $q_{HH}$ wiedergegeben.

Tabelle 6: Aktivierungsenergien an Silber

| Author | Katalysator | T (°C) | p (torr) | Ord. | Akt.Energie |
|---|---|---|---|---|---|
| Lit.22 | Ag reduziert | 130-160 | 30 | 0 | 25,7 ± 1,0 |
| Lit.69 | Ag reduziert | 88-105 | 20 - 30 | 0 | 26,8 ± 0,8 |
| Lit.55 | Ag polycrist. | 155-200 | 50 - 80 | 0 | 25,6 ± 0,5 |
| Lit.54 | Ag Blech | 120-220 | 25 | 0 | 26,0 ± 0,8 |
| hier | Ag Folie | 120-170 | 25 | 0 | 24,3 ± 0,2 |

RIENÄCKER fand auch bei der ersten Ordnung auf Ag einen Wert von 18,8 kcal/Mol (Lit. 54a).

Eine glaubwürdige Erklärung der kleinen Diskrepanzen ist durch die Arbeit von SOSNOVSKY gegeben. Werte für $q_{HH}$ in der nullten Ordnung **variierten** auf verschiedenen Kristalloberflächen von 16,0 kcal/Mol auf einer (111) Oberfläche bis zu 30,4 kcal/Mol auf einer (110) Oberfläche. Aus Tabelle 6 sieht man, daß Werte an reduziertem Silber, das einen polykristallinen Zustand darstellt, in guter Übereinstimmung miteinander sind. Die Verwendung von Ag-Folie, -Blech oder -Draht, bei den die eine oder andere Kristalloberfläche bevorzugt vorliegen kann, könnte zu verschiedenen q-Werten führen.

Dieser Standpunkt wurde durch Arbeiten von RIENÄCKER und Mitarbeiter (Lit. 75) weiter gefestigt. Je nach Vorbehandlungstemperatur schwankte der Wert der Aktivierungsenergie

zwischen 18,0 und 23,5 kcal/Mol. Diese Tatsache wurde durch das Wachsen gewisser Kristalloberflächen mit der Wärmebehandlung erklärt.

Die gute Übereinstimmung dieser Arbeit mit den Literaturwerten läßt schließen, daß sich bei niedriger Temperatur an polykristallinem Silber eine Aktivierungsenergie von etwa 24,3 kcal/Mol für die Zersetzung der Ameisensäure ergibt.

b) Gold

Da der $q_{HH}$ -Wert größer war, als der, den VOGL gefunden hatte, wurde das Gold spektroskopisch analysiert, um mögliche Verunreinigungen zu bestimmen. Die Analyse wurde von Fa. Heraus GmbH. ausgeführt. Es wurde nur spurenweise Silber gefunden, so daß der gemessene Wert als die wahre Aktivierungsenergie für die Zersetzung der HCOOH an reinem Gold in der nullten Ordnung betrachtet werden kann. Die Werte dieser Arbeit sind in Tabelle 7 mit Literaturwerten verglichen.

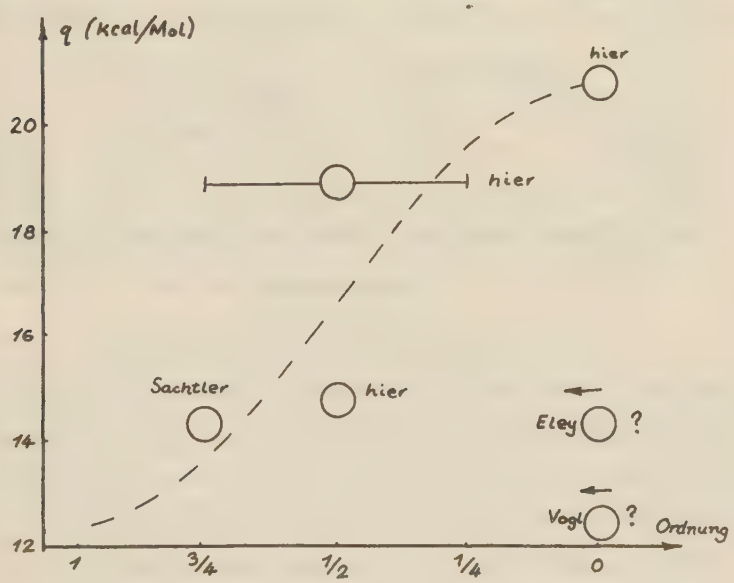
Tabelle 7: Aktivierungsenergien an Gold

| Autor | Katalysator | T (°C) | p (torr) | Ord. | Akt.Energie |
|---|---|---|---|---|---|
| Lit.28 | Au-Draht | 120-190 | $10^{-3}$ | 0? | 14,3 ± 0,3 |
| Lit.27 | $Au/SiO_2$ | 100-250 | 10 | 3/4 | 14,3 ± 0,3 |
| Lit.52 | Au-Draht | 200-250 | 5 | 0? | 12,4 ± 0,3 |
| Lit.67 | Au-Pulver | 140-185 | 1200 | 1? | 23,5 ± 1 |
| hier | Au-Späne | 50- 90 | 40 | 0 | 20,9 ± 0,5 |
| " | Au-Späne | 90-150 | 0,1 | gebr. | 19,0 ± 1,0 |
| " | Au-Blech | 150-250 | $10^{-2}$ | 0,5 | 14,5 ± 1,0 |

Die Werte von VOGL stimmen gut mit denen von SACHTLER (Lit.27)

überein, jedoch finden sich beträchtliche Unterschiede in der beobachteten Ordnung. Der Grund dafür liegt vielleicht in der falschen Kinetik, die durch die Diffusionshemmung hervorgerufen wurde.

Man kann Figur 13 konstruieren, in der die Aktivierungsenergie gegen die vorgeschlagene Ordnung aufgetragen ist.

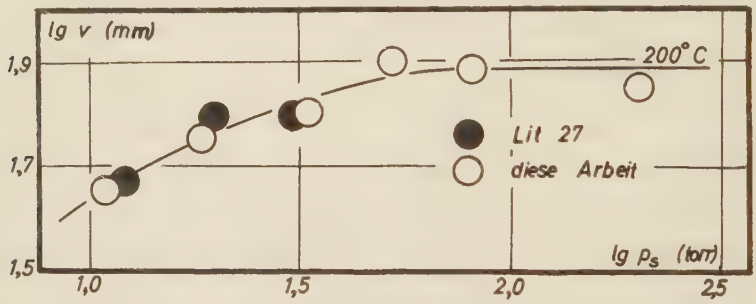



FIGUR 13: Abhängigkeit von q von der Reaktionsordnung

Eine solche Kurve ist beim Übertritt von der ersten zur nullten Ordnung (Lit. 57, 58, 59) zu erwarten. Dies führt zu einer Adsorptionswärme von etwa 20,9 - 12,4 = 8,5 kcal/Mol für HCOOH auf Au.

Es ist von Interesse, daß man überhaupt eine nullte Ordnung auf Au erhalten kann. Nach SACHTLER (Lit. 27) ist auf Gold

der Adsorptionsvorgang der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, und somit könnte keine nullte Ordnung gefunden werden. Hätte er seine Reaktion bei einem noch höherem Druck verfolgt, müßte auch er in das Gebiet der nullten Ordnung gelangt sein. Dies ist in Figur 14 gezeigt.




FIGUR 14: Reaktionskinetik an Au

Die weiteren Messungen mit Gold wurden nicht in der Vakuum-Apparatur gemacht, da man keinen Säuredruck größer als etwa 40 torr benutzen konnte. Es wurde eine Apparatur von KRAL und KNÖZINGER (Lit. 70) benutzt, die mit Hilfe einer Methode von ETTRE und BRENNER (Lit. 71) entwickelt wurde.

Der Dampf des Reaktanten wird von einem Trägergas über den geheizten Katalysator geführt. Die Produkte können kontinuierlich in einem Gaschromatographen analysiert werden. Die Peak-Höhe ist ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit. Eine Änderung der Reaktantentemperatur änderte den Partialdruck des Reaktanten im Trägergas, so daß mit dieser Methode bis zu etwa 500 torr Dampfdruck gemessen werden konnte. Eine ausführliche Beschreibung des Meßverfahrens findet sich bei KNÖZINGER (Lit. 70a).

Jeder der Reaktionsgeschwindigkeitswerte von SACHTLER ist durch die Addition von 3,15 auf die hier benutzte lg v-Skala gebracht. Man sieht, daß sie gut zu den anderen Messungen passen, und daß bei 200°C eine nullte Ordnung erst bei etwa 50 torr HCOOH gefunden wird.

c) Blattgold.

Da keine Literaturwerte über die Zersetzung auf einer Legierung dieser Komposition vorliegen, kann kein Vergleich gezogen werden. SCHWAB und HOLZ (Lit. 3) fanden für Au mit 12% Sn einen Wert für $q_{HH}$ von etwa 25 kcal/Mol, so daß man sagen kann, daß gegenüber reinem Gold ein höherer $q_{HH}$-Wert für das Blattgold zu erwarten sei. Die Bedingungen sind in Tabelle 9 gegeben.

Tabelle 9: Aktivierungsenergien an Blattgold

| Autor | Katalysator | T (°C) | p (torr) | Ord. | Akt.Energie |
|---|---|---|---|---|---|
| hier | Blattgold-Folie | 100-140 | 30 | 0 | 25,8 ± 0,5 |

d) Kupfer

Der gemessene Wert für die Aktivierungsenergie der HCOOH Zersetzung auf Cu ist größer als der von SCHWAB und SCHWAB-AGALLIDIS (Lit. 72) und der von RIENÄCKER und Mitarbeiter (Lit. 54, 56) gemessene Wert von etwa 24 kcal/Mol. Dieser Wert wurde bei verhältnismäßig hoher Temperatur gemessen, so daß die Resultate von TAMARU (Lit. 23), die im gleichen Temperaturbereich wie in dieser Arbeit gemessen waren, wie Tabelle 8 zeigt, einen besseren Vergleich bilden.

Tabelle 8: Aktivierungsenergien an Kupfer

| Autor | Katalysator | T (°C) | p (torr) | Ord. | Aktiv.Energie |
|---|---|---|---|---|---|
| Lit.54 | Cu-Blech | 120-220 | 25 | 0 | 23,4 ± 0,5 |
| Lit.72 | Cu-Brocken | 200-300 | 760 | 0 | 24,0 ± 0,5 |
| Lit.23 | Cu, reduziert | 65- 99 | 25 | 0 | 27,0 ± 1,0 |
| hier | Cu-Pulver | 46- 81 | 30 | 0 | 29,3 ± 0,8 |

Eine Arbeit von SEDLATSCHEK (Lit. 73) zeigt den Effekt, der durch verschiedene Temperaturvorbehandlung des Katalysators hervorgerufen wird. Ein maximales q wurde bei einer Vorbehandlungstemperatur von 250°C gefunden. Da der Katalysator bei dieser Temperatur zur Reduktion in einer $H_2$- Atmosphäre über Nacht belassen war, konnte dies den höheren Wert für q erklären. Obwohl die Größe dieses Effekts von 22 - 36 kcal/Mol (Lit. 73) von RIENÄCKER bezweifelt wird (Lit. 74), konnte dieser jedoch die Tendenz bestätigen, so daß eine Zunahme von 5 kcal/Mol nicht ausgeschlossen ist.

Dieser Effekt ist wie für Ag wahrscheinlich durch eine Änderung der Kristalloberflächen zu erklären. So konnten CROCKER und ROBERTSON (Lit. 75) für die HCOOH-Zersetzung in erster Ordnung ($10^{-2}$ torr bei 450°C) Werte von 8,5 kcal/Mol für die (100) Kristallflächen bis 19,0 kcal/Mol für die (111) Kristallflächen feststellen.

EISCHENS und PLISKIN (Lit. 19) fanden eine Oxydschicht auf Ni, die durch die Anwesenheit eines HCOOH-Überschusses gebildet wurde. Ein solches Verhalten wäre auch für Cu möglich, und so wurde versucht, durch Elektronenbeugung eine Oxydschicht nachzuweisen. Leider waren die Cu-Partikeln zu grob, um eindeutige Schlüsse aus den Beugungsaufnahmen ziehen zu können.

Immerhin widerspricht die Tatsache, daß die Reduktion in einer $H_2$- Atmosphäre eine größere Aktivität hervorruft, den Beobachtungen von CROCKER und ROBERTSON, die eine Abnahme der Aktivität nach der $H_2$- Reduktion fanden.

e) Palladium.

Es werden hier nur die Aktivierungsenergien diskutiert, die auf dem System Pd/HCOOH gefunden wurden. Ein Grund für die zwei Aktivierungsenergien in Fig. 11 (S.40a) wird erst in Absatz VI,2, vorgeschlagen.

Der Wert von 32,8 kcal/Mol (Fig. 9) ist, wie schon bemerkt, für einen Edelmetallkatalysator sehr hoch. Trotzdem haben HINSHELWOOD und TOPLEY (Lit. 57) einen Wert von 33,0 kcal/Mol beobachtet, und KNÖZINGER (Lit. 70) maß unter gewissen experimentellen Bedingungen einen Wert von 26 kcal/Mol. Eine Spektralanalyse des Pd zeigte nur Spuren von Ag, Cu, Ca und Mg als Verunreinigung, so daß die hohen Werte nicht auf Verunreinigungen zurückzuführen sind.

Es wurden unterhalb des Umwandlungsbereichs Aktivierungsenergien von 5,3 ($H_2$-frei), 12,3 ($H_2$) und 15,0 kcal/Mol (nach $D_2$-Behandlung des Katalysators) gefunden. Mit einem ähnlichen Aufheizungsverfahren fand ELEY (Lit. 28) einen Wert von 8,0 kcal/Mol. Der Wert von 15,0 kcal/Mol stimmt mit dem von SCHWAB (Lit. 3) überein. Es ist dies jedoch nicht von großer Bedeutung, da die Anwesenheit von $H_2$ besonders bei niedriger Temperatur eine große Rolle spielt. Tabelle 10 vergleicht verschiedene Literaturwerte mit besonderer Berücksichtigung der experimentellen Bedingungen.

Tabelle 10: Aktivierungsenergien an Palladium

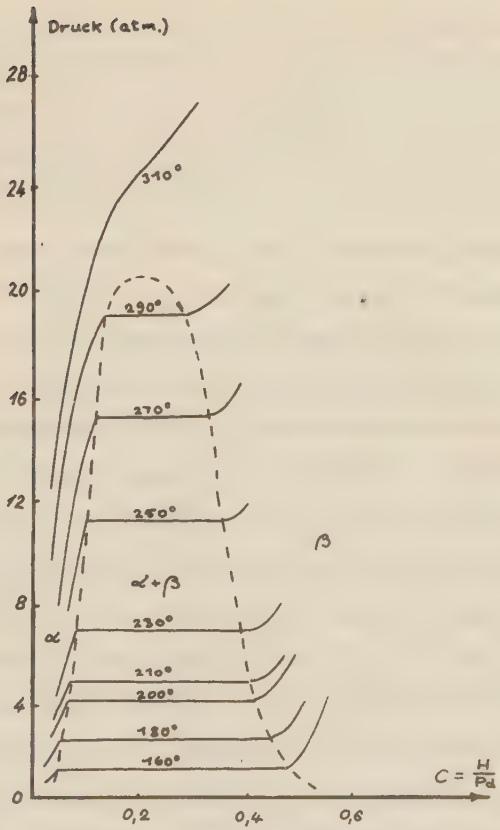
| Autor | Kat. | T(°C) | p (torr) | Vorbehandlung | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $q_H$ frei | $q_H$ | $q_{D\text{-Effekt}}$ |
| Lit.57 | Pulver | 100-200 | 1200 | | 33,0±1,0 | |
| Lit.28 | Draht | 25-60 | $10^{-3}$ | 8,0±0,4 | | |
| Lit.3 | Brocken | 250-450 | 760 | | 15,3±0,5 | |
| hier | Folie | 100-140 | 30 | 32,8±0,5 | 32,8±0,5 | |
| hier | Späne | 80-110 | 30 | 33,4±1,5 | 32,9±0,5 | |
| hier | Späne | 50-75 | 30 | 5,3±1,0 | 12,3±0,3 | 15,0±0,8 |

f) Allgemeines

Aus den kinetischen Messungen war ersichtlich, daß die Adsorptionsfreudigkeit von HCOOH in der Reihenfolge Cu > Ag > Au verlief. Gleichzeitig lagen die Aktivierungsenergien in der Reihenfolge Cu > Ag > Au. Die gleiche Reihenfolge wurde auch von SCHWAB und Mitarbeiter (Lit. 3, 72) gefunden, nämlich Cu (24 kcal/Mol) > Ag (18 kcal/Mol) > Au (12,5 kcal/Mol). Diese Tatsache weist auf eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie q von der Stärke der Adsorption der Reaktanten hin.

2. Das System Palladium-Wasserstoff

Das System Pd - H hat zwei Phasen (Lit. 62, 76). Messungen der Wasserstoffkonzentration bei verschiedenem Druck und verschiedenen Temperaturen führen zu Kurven, wie sie Figur 15 zeigt.




FIGUR 15: Das System Pd–H

Aus dieser Figur ersieht man den Existenzbereich der zwei Phasen. In der Mischungslücke sind die Phasen $\alpha$($H_2$ - arm) und $\beta$($H_2$ - reich) koexistent.

BOND und WELLS (Lit. 68), die die Hydrierung von Äthylen und Acetylen über einem Pd-Katalysator untersuchten, fanden bei 85°C und 200 torr $H_2$ eine Änderung im Verlauf der Meßwerte. Auch fand sich eine Hysteresis, in der $H_2$ bei 70 $\pm$ 2°C adsorbiert und bei 92 $\pm$ 2°C desorbiert wird. Von diesem Gesichtspunkt aus konnten sie die Eigentümlichkeit in ihren

Ergebnissen durch die $\alpha \rightarrow \beta$ - Änderung des Pd - H Systems erklären. Auch REISBERG (Lit. 96) fand eine starke Abnahme der Aktivität eines Pd-Kontakts für die p→d Wasserstoff Umwandlung bei 130°C und 50 torr. Dies schrieb er der abnehmenden H-Löslichkeit in Pd ($\beta$-Pd-H → $\alpha$-Pd-H) zu.

Bei Temperaturen unterhalb 140°C stellt sich das Gleichgewicht im System Pd - H nur langsam ein, so daß die Bezeichnung $\alpha$-Pd-H und $\beta$-Pd-H wahrscheinlich nur für eine Schicht in der Nähe der Oberfläche gültig ist. Da aber in der Katalyse gerade die Oberfläche die Eigenschaften des Katalysators bestimmt, ist diese Bezeichnung doch gerechtfertigt.

Bei einem $H_2$-Druck von 50 torr sollte die $\alpha \rightarrow \beta$ Umwandlung bei einer Temperatur von etwa 70°C stattfinden (Lit. 62, 76). Diese Temperatur ist ganz in der Nähe des Punktes, bei dem sich, wie Figur 11 zeigt, die gemessenen Aktivierungsenergien an Pd ändern. Dies deutet stark daraufhin, daß diese Änderung von der Phasenumwandlung hervorgerufen wird. Unter Berücksichtigung des Druckes und der Temperatur des $H_2$ ist es wahrscheinlich, daß sich unterhalb 70°C das System in der Mischungslücke befindet und $\alpha$+ ß - Phasen vorhanden sind, während oberhalb 70°C die Wasserstofflöslichkeit in Pd abnimmt und somit nur mehr $\alpha$-Pd-H anwesend ist. Dieser Standpunkt soll durch folgenden Überlegungen erklärt werden.

Für ein Übergangselement spielt die Zahl der d-Löcher eine große Rolle für seine Aktivität als Katalysator. Dies wird allgemein als der "elektronische Faktor" bezeichnet (Lit. 8, 11, 12, 13).

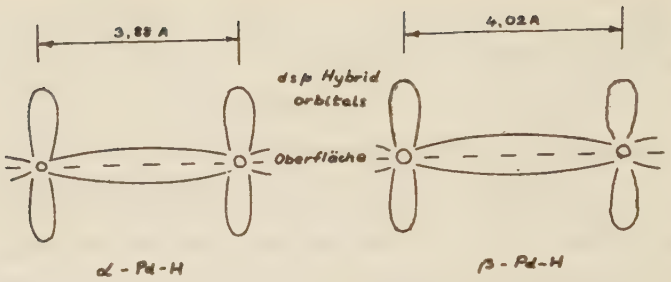
MOTT und JONES konnten durch ihre Bandtheorie (Lit. 77) und PAULING (Lit. 78) konnte durch seine Valenz-Bindung Theorie

zeigen, daß Palladium 0,6 bzw. 0,66 d-Löcher/Atom besitzt. DOWDEN (Lit. 61) zeigt, daß die Adsorption auf solchen Metallen durch eine Wechselwirkung zwischen den Elektronen der adsorbierten Molekel und den leeren senkrecht zur Oberfläche stehenden atomic orbitals zustande kommt. Die Stärke der Bindung hängt von der Konstitution der orbitals ab, die in allgemein "dsp Hybrid" orbitals sind. Änderungen des Bindungsanteils der d-orbitals im Gitter durch Auffüllen der d-Löcher ändern diese orbitals und damit auch die Bindung des Reaktanten. Nach Auffüllen der d-Löcher erhöht sich für eine Donatorreaktion die Aktivierungsenergie (Lit. 2, 7, 28), während bei einer Akzeptorreaktion (z.B. Zersetzung von $H_2O_2$) die Aktivierungsenergie abnimmt (Lit. 7). Letzteres wurde auch von GREGER (Lit. 98, 10) bestätigt, der eine größere Reaktionsgeschwindigkeit an n-dotierten Al Sb, als am p-dotierten Al Sb für $H_2O_2$-Zersetzung fand.

Anderseits zeigten Röntgenaufnahmen auf dem System Pd-H (Lit. 62), daß die $\alpha$- sowie die $\beta$-Phase eine kubisch-flächenzentrierte Struktur haben. Wenn die Löslichkeitsgrenze der $\alpha$-Phase erreicht ist, nimmt die Gitterkonstante sprunghaft zu:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Pd | $\xrightarrow{H}$ | $\alpha$-Pd-H | $\xrightarrow{H}$ | $\beta$-Pd-H | $\xrightarrow{H}$ |
| a (A) | 3,883 | bis | 3,894 | —§→ | 4,018 | → |

Werden diese beiden Faktoren zusammen betrachtet, so gewinnt man ein grobes Bild der Oberflächen beider Phasen.




FIGUR 16 : Das System Pd – H

In Anwesenheit von $H_2$ werden diese "dsp Hybrid" orbitals durch die Elektronen des H-Atoms besetzt, während sich das Proton in dem Pd löst. COUPER und ELEY (Lit. 79) konnten eine Zunahme der Aktivierungsenergie von 8 kcal/Mol für die Ortho-Para-Wasserstoffumwandlung zwischen dem $H_2$-freien und dem mit $H_2$-gesättigten Pd beobachten.

Bei dem Knickpunkt nimmt der H-Gehalt des Palladiums mit zunehmender Bildung von β-Pd-H zu. Die größere Löslichkeit des H in der ß-Phase bedeutet eine größere Elektronen-Abgabe an die "dsp Hybrid" orbitals, so daß zwischen den α- und β - Phasen verschiedene Elektronen-Dichten vorhanden sind. Mit anderen Worten, der elektronische Faktor wird beansprucht.

Für eine Donatorreaktion mußte an der Phase mit der höheren Elektronen-Dichte (β-Pd-H) eine größere Aktivierungsenergie gefunden werden. Für diesen Fall wurde gerade das Gegenteil gefunden. Dies läßt sich wahrscheinlich aus der Protonen-Löslichkeit in dem Pd erklären, da es sich nicht, wie bei Hume-Rothery-Legierungen, um eine reine Erhöhung des Elektronengehalts handelt. Hinzu kommt der geometrische Faktor, der möglicherweise in diesem Fall den elektronischen

Faktor überlagert.

Der geometrische Faktor ist annähernd durch die Kristallstruktur des Katalysators definiert (Lit. 80). Er ist unter anderem auch von Gitterabständen und von der Verteilung der aktiven Zentren abhängig. So konnten GWATHMEY und CUNNINGHAM (Lit. 81) zeigen, daß die verschiedenen Kristallflächen verschiedene Aktivität haben, und SHERMAN und EYRING (Lit. 82) konnten berechnen, daß die Aktivierungsenergie für die $H_2$-Adsorption auf Kohlenstoff ein Minimum bei einem Gitterabstand von 3,6 A zeigt.

Der Gitterabstand und der d-Charakter sind nicht immer von einander unabhängig (Lit. 78), aber in diesem Falle werden sie als unabhängig betrachtet.

Wenn die Bindung der Reaktantenmolekel an $\alpha$-Pd-H stärker ist als an $\beta$-Pd-H, (wegen einer großen Überlappung der orbitals), dann wird, da für beide der gleiche aktivierte Komplex angenommen werden muß, eine höhere Aktivierungsenergie an $\alpha$-Pd-H erwartet als an $\beta$-Pd-H (siehe VI,1,f).

Ein weiterer Punkt, der unter den geometrischen Faktor fällt, ist der Effekt von Kristallkanten und Fehlstellen. Die Koexistenz der $\alpha$- und $\beta$-Phase ruft große Spannungen in dem Kristalliten hervor (Lit. 62). Resultierende Unebenheiten und Störstellen haben hohe Energie und sind aktive Zentren für die Katalyse (Lit. 11, 82). Möglicherweise wird für die $\alpha$-Phase, die allein keinen solchen Spannungen ausgesetzt ist, eine größere Aktivierungsenergie nötig als für die Mischungslücke, wo derartige aktive Zentren auftreten können.

Die Abnahme der Aktivität und Zunahme der Aktivierungsenergie

von 5,3 bis 12,3 kcal/Mol durch die $H_2$-Behandlung (Fig. 11) stimmt überein mit den Resultaten von COUPER und ELEY (Lit. 79). Merkwürdig ist es jedoch, daß bei höherer Temperatur ($\alpha$-Pd-H) kein Effekt durch die $H_2$-Vorbehandlung bemerkt wurde. Dies ist vielleicht auf die geringere Löslichkeit des Wasserstoffs bei höherer Temperatur zurückzuführen. Der Aktivitätsunterschied zwischen "$H_2$-frei" und "$H_2$" für Pd ist möglicherweise durch eine irreversible Änderung der Struktur des Pd durch $H_2$-Behandlung zurückzuführen, da die "$H_2$-frei" Kurve nach der "$H_2$"-Kurve gemessen wurde.

Die Hysterese läßt sich auch durch dieses Modell erklären. Die Umwandlung der $\alpha$-Phase in die $\beta$-Phase findet nicht spontan statt. Während der Desorption von $H_2$, beispielsweise durch Erhitzen, befindet sich das System im Gleichgewicht, aber bei der Adsorption von $H_2$ ist dies nicht der Fall (Lit. 62). Danach wäre zu erwarten, daß keine Hysterese von $\alpha + \beta \rightarrow \alpha$ (Desorption) vorhanden ist, jedoch von $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ (Absorption). Eine solche Möglichkeit besteht, wie sie Figur 11 andeutet.

Ähnliche Überlegungen sind für das Pd-D System gültig. Das Deuterium ist weniger löslich bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur. Nur wenn die Struktur zuerst durch $H_2$ vollkommen geöffnet ist, kann das $D_2$ seine Gleichgewichtskonzentration in Pd erreichen. Diese Tatsachen sind aus dem Massenunterschied zwischen Deuterium und Wasserstoff zu erklären (Lit. 62). Wie beim $H_2$ wird die Struktur nach wiederholten Absorption-Desorptions-Zyklen irreversibel aufgerissen. Die Tatsache, daß nach der $D_2$-Behandlung des

Palladiums die Aktivierungsenergie für die HCOOH Zersetzung von 12,3 bis 15,0 kcal/Mol stieg, ist vielleicht durch eine solche Strukturänderung des Kontaktes zu erklären.

3. Die Beziehung zwischen Isotopie-Effekt und Aktivierungsenergien.

a) Systematik der Aktivierungsenergien

Die Werte der Aktivierungsenergien und der Häufigkeitsfaktoren sind für die Zersetzung der verschiedenen D-Säuren an den Kontakten in Tabelle 11 wiedergegeben.

Tabelle 11: Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren

| Kontakt | Aktivierungsenergien (kcal/Mol) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $q_{HH}$ | $q_{HD}$ | $q_{DH}$ | $q_{DD}$ | Fehler |
| Ag | 24,3 | 26,0 | 26,6 | 27,9 | ± 0,2 |
| Au | 20,9 | 22,0 | 23,7 | 24,5 | ± 0,5 |
| "Au" | 25,8 | 27,5 | 28,4 | 29,3 | ± 0,5 |
| Cu | 29,3 | 30,4 | 30,9 | 33,3 | ± 0,8 |
| $Pd_\alpha$ | 32,8 | 34,4 | 35,1 | 36,5 | ± 0,5 |
| $Pd_\beta$ | 15,0 | 15,0 | 15,6 | 15,6 | ± 0,8 |
| *$Pd_\beta$ | 14,4 | 15,0 | 15,6 | 16,1 | ± 0,8 |
| | Häufigkeitsfaktoren | | | | |
| | $\lg K^o_{HH}$ | $\lg K^o_{HD}$ | $\lg K^o_{DH}$ | $\lg K^o_{DD}$ | |
| Ag | 8,7 | 9,4 | 9,6 | 10,2 | ± 0,1 |
| Au | 9,1 | 9,6 | 10,4 | 10,7 | ± 0,3 |
| "Au" | 10,1 | 10,7 | 11,1 | 11,4 | ± 0,3 |
| Cu | 15,3 | 15,7 | 15,8 | 16,8 | ± 0,5 |
| $Pd_\alpha$ | 14,8 | 15,2 | 15,5 | 16,0 | ± 0,3 |
| $Pd_\beta$ | 4,6 | 4,6 | 4,9 | 4,9 | ± 0,7 |
| *$Pd_\beta$ | 4,3 | 4,6 | 4,9 | 5,2 | ± 0,7 |

*) korrigierte Werte.

Die Werte an Pd waren nach folgenden Überlegungen korrigiert worden:

Da das Pd sich mit den Zersetzungsgasen sättigte und da diese verschiedene Löslichkeiten im Pd besitzen, sind die eigentlichen Kontakte für die Säuren HCOOH bzw. HCOOD und DCOOH bzw. DCOOD, Pd-H bzw. Pd-HD bzw. Pd-D. Daß dieser Effekt sich bemerkbar macht, wird an der Zersetzung der HCOOH an Pd-HD statt Pd-H gezeigt. Aus Figur 12 ist ersichtlich, daß die Aktivität an Pd-HD größer ist, als an Pd-H.

Die Anwesenheit des Deuteriums scheint die Aktivität des Katalysators zu erhöhen, vielleicht durch das zuvor beschriebene Aufreissen der Pd-Struktur. So zeigte DCOOD (Pd-D) die gleiche Aktivität wie DCOOH (Pd-HD) und HCOOD (Pd-HD) die gleiche wie HCOOH (Pd-HD). Nur DCOOH und HCOOD wurden auf vergleichbaren Kontakten (Pd-HD) gemessen, und dies wird jetzt als das Standardsystem gewahlt. Dann müßte die DCOOD-Aktivität (durch Anwesenheit von H) an Pd-HD kleiner als an Pd-D werden und die Aktivität von HCOOH (durch Anwesenheit von D) an Pd-HD größer als an Pd-H.

Für die HCOOH liegen die Werte vor, aber für DCOOD wurde der Wert von der empirischen Beziehung:

$$\lg \alpha_{DD} = \lg \alpha_{DH} + \lg \alpha_{HD}$$

berechnet (siehe VI,3b). Der so berechnete Wert für DCOOD wurde durch die Θ-Beziehung geprüft, mit welcher er genau

übereinstimmte (Fig. 12a). Diese korrigierten $\alpha$-Werte werden jetzt weiter benutzt. Es muß jedoch immer ihre Herkunft im Auge behalten werden, wenn man weitere Folgerungen aus ihnen zieht.

Zum Vergleich sind die Werte an Silber von KRAL (Lit. 25a) und von OTAKI (Lit. 26) und die Werte an Gold von VOGL (Lit.52) in Tabelle 11a wiedergegeben.

Tabelle 11a: Aktivierungsenergien

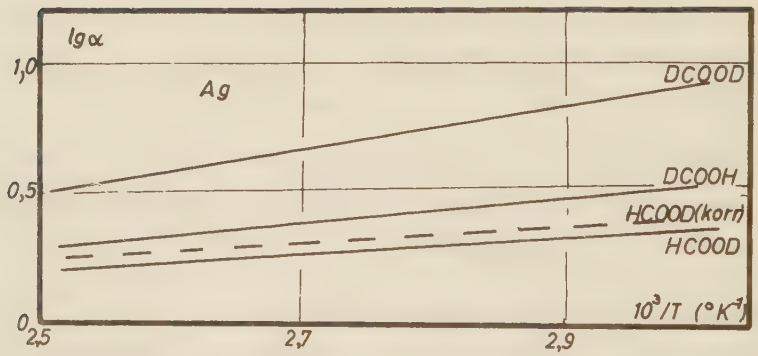
| Autor. | Kat. | Ord. | Aktivierungsenergien kcal/Mol $q_{HH}$ | $q_{HD}$ | $q_{DH}$ | $q_{DD}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Lit. 26 | Ag | 0 | 22,6 | 23,9 | 24,4 | - |
| Lit. 25a | Ag | 0? | 19,8 | 19,9 | 21,1 | 26,2<br>28,3 |
| Lit. 25a | Ag | gebroch.? | 27,1 | 26,5 | 26,5 | 31,5 |
| Lit. 52 | Au | 0? | 12,4 | 14,9 | 17,5 | 18,2 |

Die Gültigkeitsgrenze der Resultate von VOGL und von KRAL ist schon erwähnt worden. Die Werte an reduziertem Silber von OTAKI stimmen gut mit denen dieser Arbeit überein.

b) Der kinetische Isotopie-Effekt in seiner theoretischen Bedeutung.

An allen Kontakten wurde ein Isotopie-Effekt in der Reihenfolge $\alpha_{DD} > \alpha_{DH} > \alpha_{HD}$ gefunden. Diese Reihenfolge fanden auch BLOCK und KRAL (Lit. 25) und OTAKI (Lit. 26).

Figur 17 zeigt eine typische Kurve $\lg\alpha$ gegen 1/T, die aus den Arrhenius'schen Geraden abgelesen wird.




FIGUR 17: Abhängigkeit $lg\alpha$ von $1/T$

Die Neigung der Geraden ist durch $\Delta q/2,3R$ gegeben, wobei $\Delta q = q_D - q_H$ ist. Diese Werte können mit den theoretischen Werten $I/2,3R$ aus Gl. (12) verglichen werden, wobei I die Differenz der Nullpunktsenergien der im reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligten isotopen Bindungen ist.

Ein Vergleich des theoretischen Isotopie-Effektes (Tab. 2) mit den beobachteten Werten von $lg\alpha$ (Tab. 12) zeigt, daß die erwartete Reihenfolge $\alpha_{DD} > \alpha_{HD} > \alpha_{DH}$, wie sie für Mechanismus iii) postuliert wird, nicht auftritt. Diese Reihenfolge setzt voraus, daß die Schwingungsfrequenz der gasförmigen Ameisensäure in der Adsorptionsschicht unverändert bleibt. Auch ein Wert $\alpha = 1$, der durch Mechanismen i) und ii) verlangt wird, wurde nicht gefunden. Dies deutet an, daß die Reaktion von komplizierter Natur ist und wahrscheinlich in mehreren Stufen in der Weise verläuft, daß HCOOD schneller als DCOOH reagiert. Auch die Tatsache, daß an Pd mit DCOOH ein größerer Wert erreicht wird, als die Theorie (nach

Mechanismus iii) verlangt, scheint diesen Schluß zu bestätigen.

Tabelle 12: Logarithmus des Isotopie-Effekts

| $10^3$ / T | Au | | | Ag | | | "Au" | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\alpha_{HD}$ | $\alpha_{DH}$ | $\alpha_{DD}$ | $\alpha_{HD}$ | $\alpha_{DH}$ | $\alpha_{DD}$ | $\alpha_{HD}$ | $\alpha_{DH}$ | $\alpha_{DD}$ |
| 2,5 | 0,102 | 0,222 | 0,362 | 0,194 | 0,288 | 0,500 | 0,214 | 0,362 | 0,592 |
| 2,7 | 0,152 | 0,348 | 0,505 | 0,264 | 0,386 | 0,664 | 0,274 | 0,470 | 0,752 |
| 2,9 | 0,200 | 0,476 | 0,654 | 0,336 | 0,486 | 0,832 | 0,336 | 0,580 | 0,918 |

| $10^3$ / T | Cu | | | $Pd_\alpha$ | | | $Pd_\beta$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\alpha_{HD}$ | $\alpha_{DH}$ | $\alpha_{DD}$ | $\alpha_{HD}$ | $\alpha_{DH}$ | $\alpha_{DD}$ | $\alpha_{HD}$ | $\alpha_{DH}$ | $\alpha_{DD}$ |
| 2,5 | 0,260 | 0,450 | 0,680 | 0,280 | 0,540 | 0,860 | 0,046 | 0,124 | 0,186 |
| 2,7 | 0,290 | 0,500 | 0,860 | 0,338 | 0,620 | 1,020 | 0,060 | 0,178 | 0,240 |
| 2,9 | 0,320 | 0,580 | 1,040 | 0,400 | 0,752 | 1,160 | 0,088 | 0,234 | 0,322 |

Aus Tabelle 12 sieht man, daß sich bei konstanter Temperatur der $\alpha$-Wert für jede Säure von Kontakt zu Kontakt ändert. Ein Vergleich der Aktivierungsenergien dieser Kontakte aus Tabelle 11 zeigt weiter, daß ohne Ausnahme mit zunehmender Aktivierungsenergie eine Zunahme im kinetischen Isotopie-Effekt bemerkt wird. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von KRAL (Lit. 25a) an der Zersetzung der D-Ameisensäuren und von WIBERG und SLOUGH (Lit. 83) an Seitenkettenhalogenierung des Toluols. Auch die Ergebnisse von REISBERG (Lit. 96) an der Parawasserstoff- und Orthodeuterung-Umwandlung auf verschiedenen Kontakten bestätigt diese

Abhängigkeit des kinetischen Isotopie-Effektes von der Aktivierungsenergie.

Wenn $\lg \alpha$ gegen q aufgetragen ist, so erhält man, wie in Figur 18 gezeigt, bei einer konstanten Temperatur eine Gerade für jede D-Ameisensäure. Es wird ein Schwllenwert von etwa q = 10 kcal/Mol gefunden, so daß bei konstanter Temperatur die folgende Beziehung gilt:

$$\log \alpha \sim ( q - 10 )$$

Aber aus Figur 17 sieht man:

$$\alpha \sim \Delta q$$

und

$$\alpha \sim 1/T \quad .$$

Im allgemeinen ist:

$$\alpha = f ( q, \Delta q, T ). \qquad (30)$$

Da aus Figur 17 folgt:

$$\lg \alpha \sim \Delta q/2,3RT ,$$

kann Gl. (30) in zwei Terme gespalten werden:

$$\alpha = B \cdot e^{\Delta q/RT} \qquad (31)$$

oder

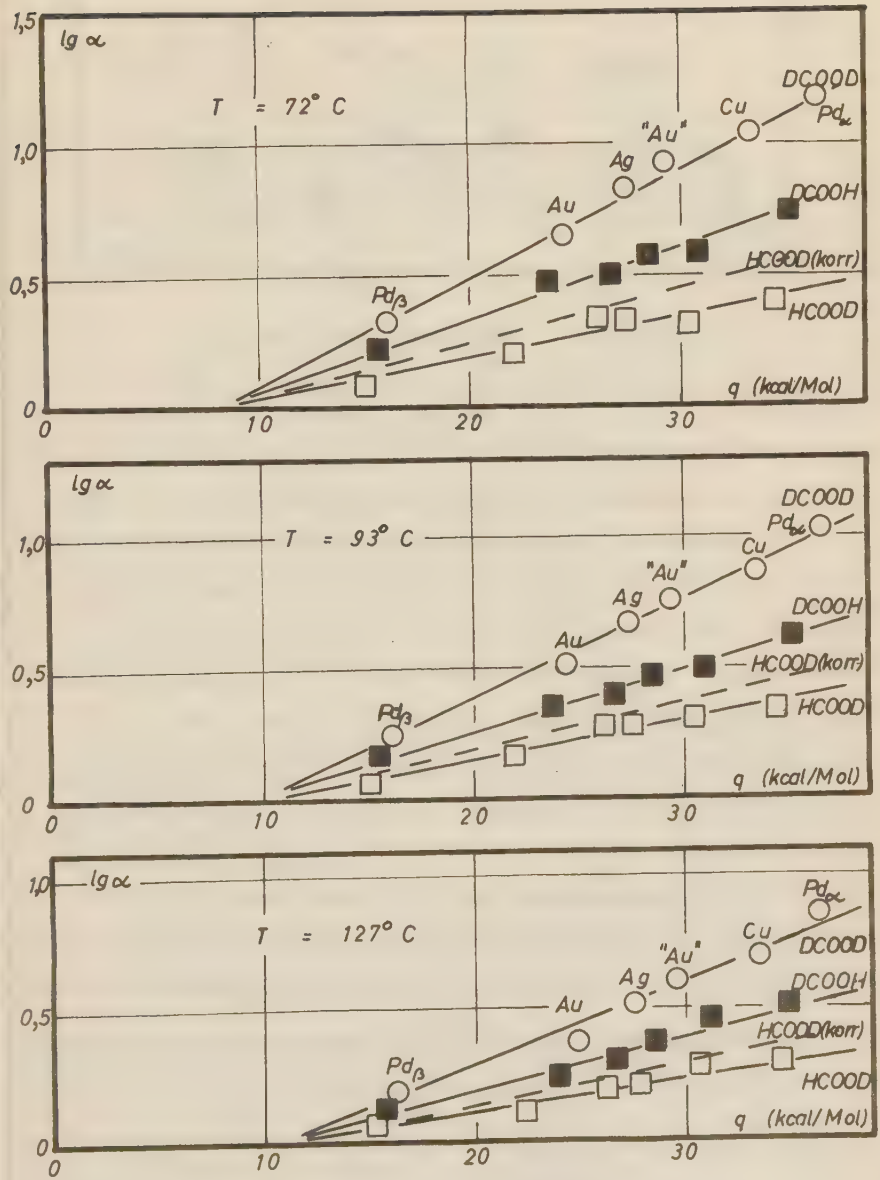
$$\lg \alpha = \lg B + \frac{\Delta q}{2,3R} \cdot \left( \frac{1}{T} \right), \qquad (31a)$$

wobei:

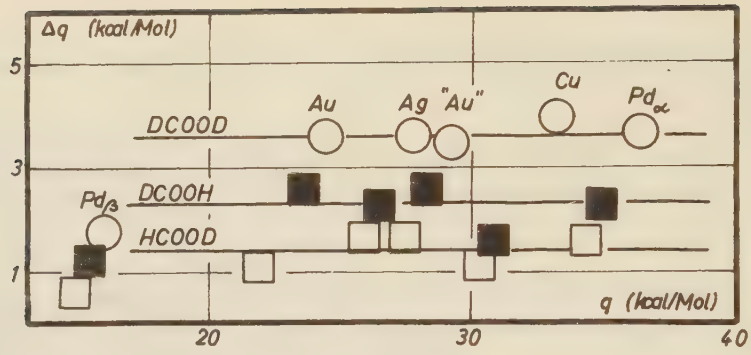
$$B = f ( q, T )$$

Jetzt besteht die Frage zu welchem Term die Abhängigkeit von q gehört.

$e^{\Delta q/RT}$: Dieser Term ist, wenn man $\Delta q$ als die Differenz der Nullpunktsenergien betrachtet, ähnlich dem in Gl. (12) von BIGELEISEN angegebenen Term für $\alpha$. In Figur 19 wird $\Delta q$ für verschiedene Kontakte gegen q aufgetragen.




FIGUR 18: Abhängigkeit lgα von Aktivierungsenergie




*FIGUR 19: Abhängigkeit Δq von q*

Innerhalb der Meßfehler ist Δq mit zunehmendem q konstant, so daß keine Abhängigkeit von q in $e^{\Delta q/RT}$ zu erwarten ist. Dies Verhalten unterscheidet sich von dem, das REISBERG (Lit. 96) fand. In seinem Fall ergab sich, daß Δq vom % d-Charakter (s. Lit. 12, 78) des angewendeten Kontakts abhängig ist. Es trat sogar für Osmium ein inverser kinetischer Isotopie-Effekt auf, so daß Δq negativ war. Der Unterschied zwischen diesen beiden Erscheinungen läßt sich vielleicht durch die Zahl und durch den Typ der beanspruchten Freiheitsgrade der reagierenden Molekeln erklären. Im Fall der Ameisensäure-Zersetzung ist eine größere Auswahl der Bindungen vorhanden, auf die die Aktivierungsenergie verteilt werden kann. Dies ist augenscheinlich nicht bei der p-$H_2$-(o-$D_2$-) Umwandlung der Fall, wo nur H-H oder H-Metall-Bindungen vorhanden sind.

B: Der q-unabhängige Term, $e^{\Delta q/RT}$, ist der Einfachheit halber von den Meßergebnissen eleminiert worden.

Aus Gl. (31) ist:

$$B = \frac{\alpha_{\text{gemessen}}}{e^{\Delta q/RT}} \quad . \qquad (32)$$

Jetzt werden mittlere Werte für $\Delta q$ aus Figur 19 für jede D-Säure eingesetzt und Werte für lg B bei verschiedener Temperatur berechnet, wie dies Tabelle 13 zeigt.

Tabelle 13: lg B - Werte

| $\frac{10^3}{T}$ | Au | | | Ag | | | "Au" | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | HD | DH | DD | HD | DH | DD | HD | DH | DD |
| 2,5 | -0,664 | -1,034 | -1,640 | -0,580 | -0,968 | -1,466 | -0,551 | -0,893 | -1,372 |
| 2,7 | -0,674 | -1,006 | -1,626 | -0,563 | -0,968 | -1,454 | -0,552 | -0,884 | -1,366 |
| 2,9 | -0,688 | -0,978 | -1,622 | -0,552 | -0,968 | -1,446 | -0,552 | -0,873 | -1,358 |

| $\frac{10^3}{T}$ | Cu | | | Pd | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | HD | DH | DD | HD | DH | DD |
| 2,5 | -0,506 | -0,806 | -1,286 | -0,486 | -0,715 | -1,106 |
| 2,7 | -0,536 | -0,854 | -1,257 | -0,488 | -0,734 | -1,098 |
| 2,9 | -0,567 | -0,874 | -1,237 | -0,488 | -0,701 | -1,118 |

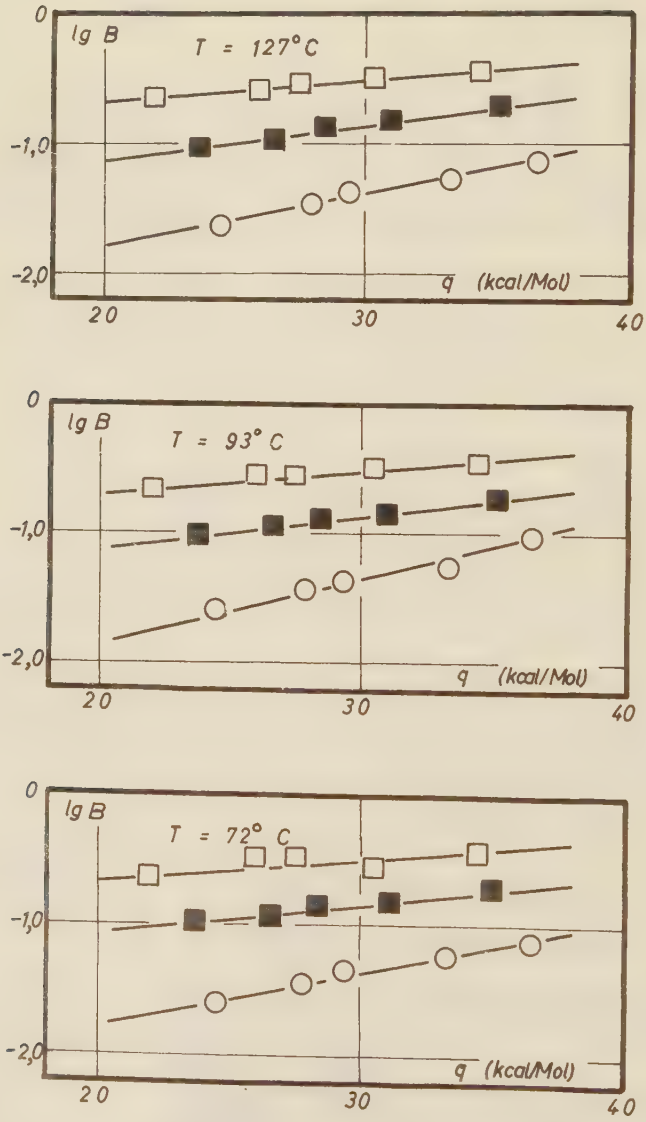
In Figur 20 werden lg B Werte gegen die entsprechende Aktivierungsenergie, aus Tabelle 11 aufgetragen. Aus den Geraden kann man entnehmen:

$$\lg B \sim q$$

Weiter wird der Effekt der Temperatur auf die Neigung (m) dieser Geraden in Tabelle 14 gezeigt.

Tabelle 14: m - Werte aus Figur 20

| $\frac{10^3}{T}$ | $m_{HD}$ | $m_{DH}$ | $m_{DD}$ |
|---|---|---|---|
| 2,5 | 0,0182 | 0,0247 | 0,0421 |
| 2,7 | 0,0184 | 0,0258 | 0,0514 |
| 2,9 | 0,0189 | 0,0270 | 0,0416 |




FIGUR 20: lg B gegen q

Die m - Werte bleiben für jede Säure ziemlich konstant, so daß in erster Näherung B von der Temperatur unabhängig ist, und:

$$\lg B \sim f(q) \qquad B = a.\, e^{f(q)} \tag{33}$$

wobei a eine Konstante ist.

Substituiert man diesen Wert in Gl. (31) ergibt sich:

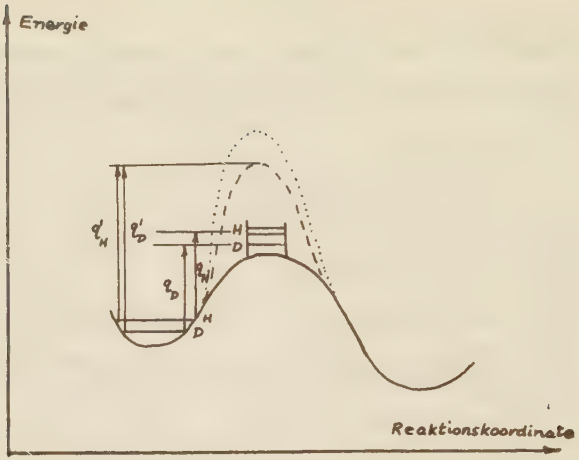
$$\alpha = a.e^{f(q)}.e^{\Delta q/RT} \tag{34}$$

oder

$$\lg \alpha = \frac{f(q)}{2,3} + \frac{\Delta q}{2,3RT} + \text{Konst.} \tag{34a}$$

Es muß nun eine theoretische Erklärung der Ergebnisse gesucht werden. Die Abhängigkeit des $\alpha$ von q wird meistens aus der Theorie der Nullpunktsenergie erklärt. MELANDER (Lit.84) zeigt, daß für eine niedrige Aktivierungsenergie der Übergangs-Komplex am Anfang der Reaktionskoordinate gebildet wird, so daß die ursprünglichen Bindungen viel von ihrer Nullpunktsenergie behalten. Bei höher Aktivierungsenergie wird der Übergangskomplex erst weiter entlang der Reaktionskoordinate gebildet, so daß die Bindungen viel lockerer werden (d.h. sie enthalten nur kleine Nullpunktsenergien). Dies führt zu einem größeren Isotopie-Effekt.

In Figur 21 werden diese zwei Fälle diagrammatisch gezeigt. Die ausgezogene Kurve stellt die Reaktionskoordinate bei einer niedrigen Aktivierungsenergie dar. Die gestrichelten Kurven veranschaulichen die Reaktionskoordinate bei einer höheren Aktivierungsenergie q'. Bei den hohen Aktivierungsenergien ist keine Nullpunktsenergie im Übergangszustand vorhanden, wohl aber bei der niedrigen Aktivierungsenergie.




FIGUR 21: Reaktionsprofil

Daraus sieht man, daß die Zunahme der Nullpunktsenergie im Übergangskomplex die Energiedifferenz, $\Delta q$, verringert, wodurch auch $\alpha$ kleiner wird.

Auf dieser Grundlage formulierte KRAL (Lit. 25a) oben Gesagtes.

Im allgemeinen: $\alpha = e^{f(q)} \cdot e^{\Delta q/RT}$ vergl. (34a)

aber: $\alpha = e^{I_{exp}/RT} = e^{(I_{ads} - I^*)/RT}$ (35)

wobei $I_{ads}$ = Unterschied der Nullpunktsenergie im adsorbierten Zustand

und $I^*$ = Unterschied der Nullpunktsenergie im Übergangskomplex.

Es wird angenommen, daß $I^*$ von der Anharmonizität des Übergangskomplexes abhängt, die wiederum der Dissoziationsenergie bzw. der Aktivierungsenergie proportional ist. Dann ist:

$$I_{exp} = I_{ads} - \frac{a}{q} \qquad (36)$$

Dies zeigt, daß $I_{exp}$ und somit $\alpha$ mit zunehmendem q zunehmen sollte.

$I_{exp}$ ist nichts anderes als $(q_D - q_H)$. Schon in Figur 19 konnte bewiesen werden, daß dieser Ausdruck von q selbst unabhängig ist, so daß die Zunahme von $\alpha$ mit zunehmender Aktivierungsenergie auf andere Gründe zurückzuführen sein muß.

Bei der Anwendung der transition-state-Theorie ist der Ausdruck "Aktivierungsenergie" häufig falsch angewandt, obwohl er dort eindeutig definiert wird. EYRING (Lit. 41) konnte zeigen, daß:

$$K = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\Delta F^*/RT} \qquad (37)$$

$$= \frac{kT}{h} \cdot e^{\Delta S^*/R} \cdot e^{-\Delta H^*/RT} \qquad (38)$$

wobei $\Delta F^*$, $\Delta H^*$, $\Delta S^*$ die freie Energie, die Enthalpie und die Entropie der Aktivierung sind. $\Delta H^*$ ist ungefähr die experimentelle "Aktivierungsenergie" und kann aus der Energie-Fläche der Reaktion geschätzt werden. Eine theoretische Behandlung des Entropiefaktors ist schwieriger, da meistens die notwendigen Daten nicht vorhanden sind.

Im Fall einer heterogenen Reaktion kann Gl. (38) geschrieben werden (Lit. 41):

$$v = e^{-(\Delta n^* - 1)} \cdot \frac{kT}{h} \cdot e^{\Delta S^*/R} \cdot e^{-q/RT} \qquad (39)$$

wobei: v = Reaktionsgeschwindigkeit

q = experimentelle "Aktivierungsenergie"

$\Delta n^*$ = Änderung der Molekelzahl nach der Bildung des Übergangkomplexes.

Für eine monomolekülare Zersetzung ist $\Delta n^* = 0$.

Ein Vergleich mit der Arrhenius'schen Beziehung, Gl. (24),

zeigt, daß die Häufigkeitsfaktor, $K_o$, gegeben ist durch:

$$K_o = e. \frac{kT}{h}. e^{\Delta S^*/R} \qquad (40)$$

$K_o$ muß in Mol/Sek.cm$^2$ ausgedrückt werden. Dabei muß das Apparatur-Volumen von 720 cm$^3$ berücksichtigt werden. Die Werte der Oberfläche sind in Tabelle 16 (S. 82 )angegeben. $K_o$ wird als temperaturunabhängig betrachtet, was aber nur für kleine Temperaturbereiche stimmen kann (d.h. Die Arrhenis'sche Gleichung stimmt nur annähernd). Nimmt man aber angesichts der Unempfindlichkeit von $\Delta S^*$ gegen T eine bestimmte Temperatur z.B. 0°C an, so können Werte für $\Delta S^*$ für jeden Kontakt und für jede Säure gemäß Gl. (40) berechnet werden. Diese Werte sind in Tabelle 15 gegeben.

Tabelle 15: Entropien der Aktivierung (cal. Grad$^{-1}$ Mol$^{-1}$)

| Kontakt | Au | Ag | "Au" | Cu | Pd |
|---|---|---|---|---|---|
| Säure | | | | | |
| HCOOH | -51,4 | -50,0 | -48,3 | -32,3 | -25,4 |
| HCOOD | -48,1 | -46,9 | -45,6 | -30,9 | -23,6 |
| DCOOH | -45,4 | -45,9 | -43,7 | -30,0 | -22,2 |
| DCOOD | -44,1 | -43,3 | -42,1 | -25,5 | -20,0 |

Findet sich für eine Reaktion eine große Aktivierungsenergie, wird diese Energie auf die verschiedenen Freiheitsgrade verteilt, so daß jede Bindung lockerer wird. Die bedeutet eine Zunahme der Entropie der Aktivierung, da das System jetzt eine größere Unordnung besitzt. Wenn die $\Delta S^*$-Werte von Tabelle 15 gegen die entsprechenden q-Werte von Tabelle 11 aufgetragen werden, (siehe Figur 22), wird dieser Zusammenhang ungefähr bestätigt. (siehe aber VI,4)

Kehrt man zu Gl. (39) zurück, so sieht man, daß der kinetische Isotopie-Effekt gegeben ist, durch:

$$\alpha = \frac{v_H}{v_D} = \frac{e^{-(\Delta n^* - 1)}}{e^{-(\Delta n^* - 1)}} \cdot \frac{\frac{kT}{h}}{\frac{kT}{h}} \cdot \frac{e^{\Delta S^*_{H/R}}}{e^{\Delta S^*_{D/R}}} \cdot \frac{e^{-q_H/RT}}{e^{-q_D/RT}} \qquad (41)$$

Die ersten zwei Terme heben sich heraus, so daß:

$$\alpha = e^{(\Delta S^*_H - \Delta S^*_D)/R} \cdot e^{(q_D - q_H)} \quad \text{wird.} \qquad (42)$$

Ein Vergleich zwischen Gl. (42) und Gl. (31) zeigt, daß der von q unabhängige Term in Gl. (31) als ein Enthalpie-Term angesehen werden kann und daß der Faktor B ein Entropie-Term ist, wobei:

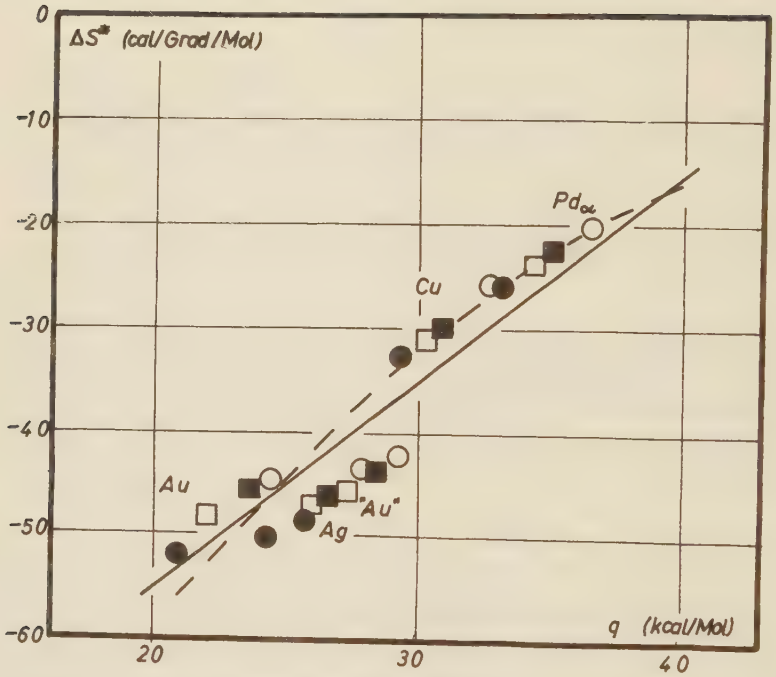
$$B = a.e^{f(q)} = e^{(\Delta S^*_H - \Delta S^*_D)} \quad \text{ist.} \qquad (43)$$

Es existiert ein Zusammenhang zwischen $\Delta S^*$ und q, wie Figur 22 schon zeigt. Es muß jetzt geprüft werden, ob auch ein Zusammenhang zwischen $(\Delta S^*_H - \Delta S^*_D)$ und q existiert. In Figur 23 sind $(\Delta S^*_H - \Delta S^*_D)$ -Werte von Tabelle 15 gegen die entsprechenden q-Werte von Tabelle 11 aufgetragen. Man erhält für jede D-Säure eine Gerade, so daß:

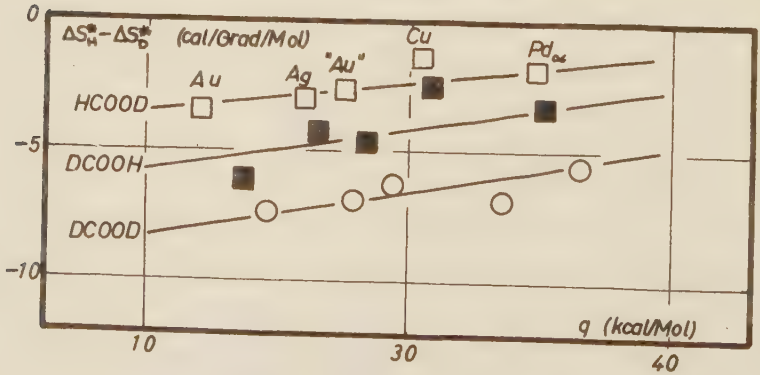
$$(\Delta S^*_H - \Delta S^*_D) = a.q + \text{Konst.} , \qquad (44)$$

und zwar, je größer q ist, desto kleiner wird $|\Delta S^*_H - \Delta S^*_D|$. Da aber, $(\Delta S^*_H - \Delta S^*_D)$ immer negativ ist, wird das Entropieglied in Gl. (42) bei hoher Aktivierungsenergie größer als bei niedriger und, da das Enthalpieglied konstant bleibt, wird somit der kinetische Isotopie-Effekt bei hoher Aktivierungsenergie größer als bei niedriger Aktivierungsenergie.

Die Tendenz der Abnahme von $|\Delta S^*_H - \Delta S^*_D|$ mit zunehmender Aktivierungsenergie ist qualitativ zu erklären. Nimmt man an, daß




FIGUR 22: $\Delta S^*$ gegen q




FIGUR 23: $\Delta S^*_H - \Delta S^*_D$ gegen q

dem reagierenden Komplex eine zu seiner Dissoziation in Atome genügend hohe Aktivierungsenergie zugeführt wird, so wird der Entropieunterschied zwischen zB. HCOOH und DCOOD Molekeln verschwinden, d. h. mit zunehmendem q besteht die Tendenz zur Verkleinerung von $|\Delta S_H^* - \Delta S_D^*|$ , weil der Entropieunterschied verschwindet, der von verschiedenen Schwingungsfrequenzen herrührt. Eine Translationsentropie, die in beiden Fällen gleich ist, tritt an die Stelle der Schwingungsentropie.

Es scheint hier auch von Interesse, die Unabhängigkeit der $\Delta q$ von der Aktivierungsenergie zu erklären. $\Delta q > E_H^o - E_D^o$ (wobei die $E^o$-Werte von Tabelle 1 gemeint sind). Dies kann entweder durch die Annahme erklärt werden, daß:

a) Die Aktivierungsenergie auf die verschiedenen Freiheitsgrade verteilt wird, so daß:

$$\Delta q = n E^o \qquad (45)$$

wobei n = zusätzliche Freiheitsgrade;

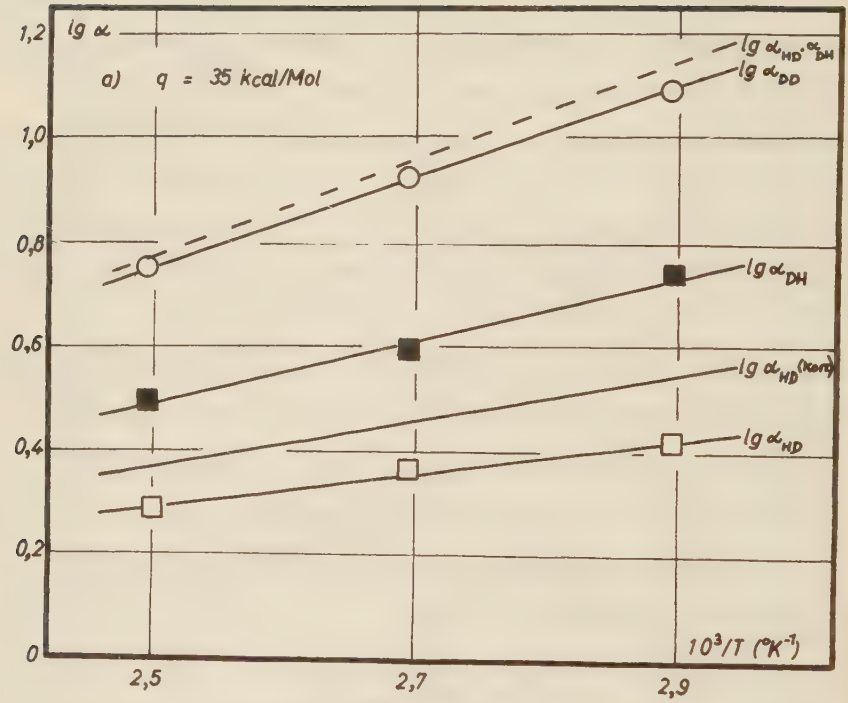
oder b) Die benutzten $E^o$-Werte nicht vollkommen sind, da der Mechanismus anders als i), ii) oder iii) (siehe II,b) ist.

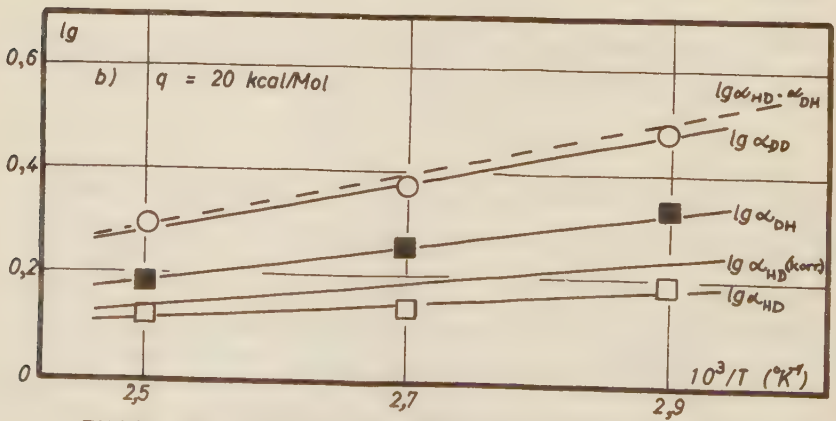
Da $\Delta q$ von q unabhängig ist (Abb. 19), erscheint die zweite Annahme als wahrscheinlicher, obwohl eine Kombination der beiden auch möglich wäre, (siehe aber VI,5), da eine kleine Zunahme von $\Delta q$ mit q nicht 100%ig auszuschließen ist.

Noch ein wichtiger Faktor ist ersichtlich, wenn, wie in Figur 24, $\lg \alpha$ gegen 1/T bei konstanter Aktivierungsenergie aufgetragen ist.

Daraus sieht man:

$$\lg \alpha_{DD} \approx \lg \alpha_{DH} + \lg \alpha_{HD} \qquad (46)$$




FIGUR 24: lg α gegen 1/T bei konstantem q

wobei $\alpha_{HD}$ als unkorrigierter Wert verstanden wird.

Wenn überhaupt keine Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Bindungen des Molekels stattfände, müßte Gl. (46) genau stimmen. Wenn aber der Fehler, der aus dem unvollkommenen Deuterierungsgrad der HCOOD herrührt, korrigiert wird, wie Figur 17, 18 und 24 zeigen, ist einzusehen, daß diese Beziehung nur ungefähr gehalten wird. Die kann nur auf eine sekundäre Wirkung zwischen den Bindungen deuten.

In der Tat sieht man, wenn Figur 24a mit 24b verglichen werden, daß bei großen Aktivierungsenergien die Übereinstimmung mit Gl. (46) schlechter ist als bei kleinen Aktivierungsenergien. Dies ist vernünftig, da schon erwähnt worden ist, daß bei großen Aktivierungsenergien sich die Energie auf die verschiedenen Freiheitsgrade verteilt, aber bei kleiner Aktivierungsenergien enthält nur die betroffene Bindung die zugeführte Energie. Mit anderen Worten, bei höherem q gibt es größere Wechselwirkung, und so wird Gl. (46) nicht so gut erfüllt, wie bei kleinem q.

Es wurde von anderer Seite auch vorgeschlagen, daß der Isotopie-Effekt für DCOOH nur indirekt durch eine Austauschreaktion zustande kommt, nämlich:

$$DCOOH \rightleftharpoons HCOOD \rightleftharpoons \left(\tfrac{1}{2}DCOOD \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}HCOOH\right)$$

Es müßte dann erwartet werden, daß bei genügend schnellem Austausch und gleichem Deuterierungsgrad:

$$\alpha_{HD} = \alpha_{DH} \quad \text{ist.}$$

Dies ist aber nie der Fall. Außerdem würde ein solcher Austausch bei höherer Temperatur möglicherweise schneller ver-

laufen als bei niedrigerer Temperatur, so daß es schwer zu erklären wäre, wieso die empirische Beziehung (46), sowohl bei 50°C als auch bei 150°C gefunden wurde. Es wäre zu erwarten, daß sich bei zunehmendem Austausch die $\alpha_{DH}$ und $\alpha_{HD}$-Werte einander näherten. Da dies nicht der Fall ist, kann man annehmen, daß mindestens unter den experimentellen Bedingungen, sogar auf Pd, kein Austausch stattfand.

Diese letzten Schlüsse sind vor allem wichtig für Betrachtungen des Reaktionsmechanismus.

4. Die Θ-Regel.

Die Θ-Regel ist eine experimentelle Beziehung zwischen dem Häufigkeitsfaktor $K_o$ und der Aktivierungsenergie q einer Reaktion. Sie ist gültig für die Reaktion ähnlicher Substanzen auf einem Kontakt bzw. einer Substanz auf mehreren ähnlichen Kontakten. Die von SCHWAB und CREMER (Lit. 85) und CONSTABLE (Lit. 86) vorgeschlagene Regel wurde von den erstgenannten Autoren so entwickelt:

Die Reaktionsgeschwirdigkeit ist durch die Arrhenius'sche Beziehung gegeben:

$$K = K_o \cdot e^{-q/RT} \quad . \qquad (24)$$

Für die Θ-Regel ist $K_o$ eine Funktion von q

$$K_o = a \cdot e^{q/j} \qquad (47)$$

oder $$\lg K_o = \frac{1}{2{,}3j} \cdot q + \text{const.} \qquad (47a)$$

wobei a und j Konstanten sind.

Ist $\lg K_o$ gegen q aufgetragen, so sollte eine Gerade mit der Neigung $1/2{,}3j$ erhalten werden. Diese Beziehung ist oft gefunden worden, z.B. für die Ameisensäurezersetzung auf ver-

schiedenen Legierungen (Lit. 3) als Fall einer Substanz auf verschiedenen Kontakten. Die Dehydrierung von Kohlenstoffverbindungen auf Ni (Lit. 87) bietet ein Beispiel für die Gültigkeit der Regel bei einen Kontakt mit mehreren ähnlichen Substanzen.

Die Regel wurde weiter entwickelt, indem eine Temperatur $\Theta = j/R$ definiert wird, bei der $K = a$ ist. Dann ist:

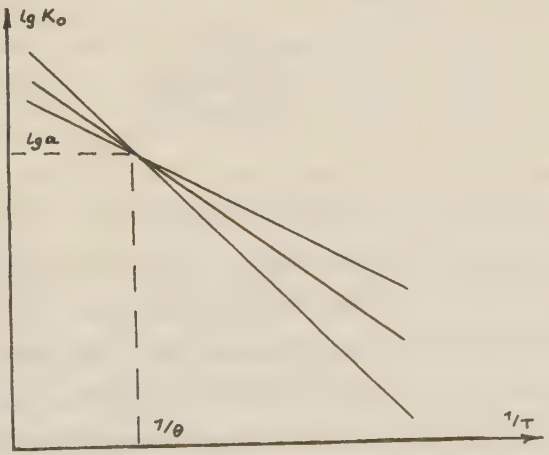
$$K_o = a \cdot e^{q/R\Theta} \qquad (48)$$

und Substitution in Gl. (24) gibt:

$$K = a \cdot e^{q/R \left( \frac{1}{\Theta} - \frac{1}{T} \right)} \qquad (49)$$

so daß $K = a$, wenn $T = \Theta$.

Dies wird diagrammatisch in Figur 25 gezeigt, in der der Schnittpunkt der Arrhenius'schen Geraden den $\Theta$-Punkt ergibt.




*FIGUR 25: Der Θ-Punkt nach theoretischer Erwartung*

Es wird angenommen, daß eine Extrapolation der Arrhenius'schen

Geraden bis 1/T = 0 erlaubt ist.

Die Θ-Regel wird auch Kompensations-Effekt genannt. Dies läßt sich leicht aus Gl. (24) und (47) erklären. Eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit infolge Zunahme von q wird durch eine Zunahme in $K_o$ "kompensiert", so daß die Reaktionsgeschwindigkeit relativ wenig abnimmt.

CREMER und SCHWAB (Lit. 85) erklärten die Θ-Regel durch eine exponentielle Verteilung der aktiven Zentren.

In Tabelle 11 sind die lg $K_o$-Werte für verschiedene Katalysatoren angegeben. Wie schon erwähnt, ist eine gute Übereinstimmung für die isotopen Molekel auf einem Kontakt theoretisch zu erwarten und auch in jedem Fall gefunden worden (Figur 4a, 6a, 7a, 8a, 9a, 12a). Um aber einen Vergleich der verschiedenen Kontakte zu ermöglichen, muß $K_o$ für die verschiedenen Oberflächen der Kontakte korrigiert werden. Die Oberflächen A der Kontakte sind in Tabelle 16 angegeben. Für Blech und Folien wird die geometrische Fläche benutzt, und für Cu wurde die Oberfläche folgendermaßen abgeschätzt: TAMARU (Lit. 23) hat eine Oberfläche von 0,13 $m^2/g$ für Cu aus CuO angegeben. Cr-Partikel von etwa 10 microns ($10^{-3}$ cm) Durchmesser haben eine Oberfläche von 0,21 $m^2/g$ (Lit. 65). Da die angewandten Cu-Partikeln etwa $10^{-2}$ cm Durchmesser hatten, dürfte eine Totale Cu-Oberfläche (A) von $10^3$ $cm^2$ (0,04 $m^2/g$) vorliegen. Für Goldspäne wurde die Oberfläche durch einen Vergleich mit Au-Folie geschätzt. Die Oberfläche der Pd-Späne wurde innerhalb der Fehlergrenze wegen derselben Herstellungsmethode gleich der von Au gesetzt.

Tabelle 16: Kontaktoberflächen

| Kontakte | Ag | Au | "Au" | Cu | Pd | $Pd_{Späne}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| lg A ($cm^2$) | 0,3 | 1,0 | 1,3 | 3,0 | 1,0 | 1,0 |

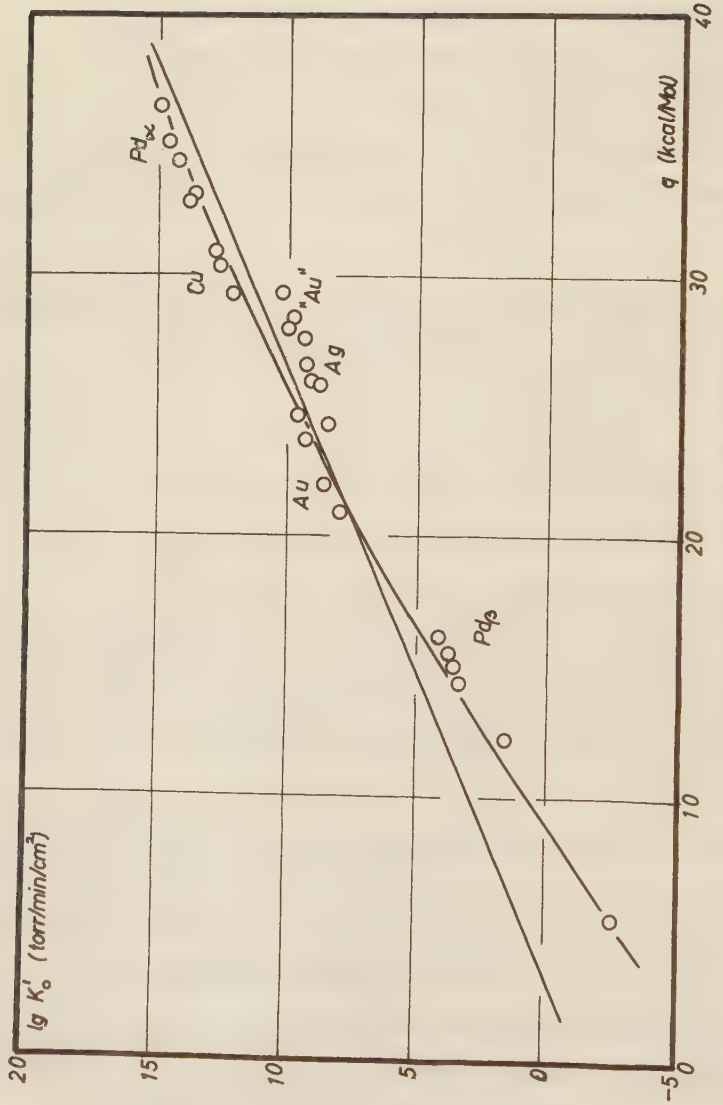
Diese Oberflächen wurden mit lg $K_o$-Werten aus Tabelle 11 kombiniert, um lg $K_o'$-Werte (lg $K_o$ - lg A) in Tabelle 17 zu geben.

Tabelle 17: Logarithmen der korrigierten Häufigkeitsfaktoren

| Kontakt | Pd | Au | Ag | "Au" | Cu | Pd |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Säure | | | | | | |
| HCOOH | 3,3 | 8,1 | 8,4 | 8,8 | 12,3 | 13,8 |
| HCOOD | 3,6 | 8,6 | 9,1 | 9,4 | 12,7 | 14,2 |
| DCOOH | 3,9 | 9,4 | 9,3 | 9,8 | 12,8 | 14,5 |
| DCOOD | 4,2 | 9,7 | 9,9 | 10,1 | 13,8 | 15,0 |

Diese lg $K_o'$-Werte werden gegen die entsprechenden Werte von q von Tabelle 11 in Figur 26 aufgetragen. Dabei sieht man, daß die Punkte mehr oder weniger genau eine Gerade, die Θ-Gerade bilden.

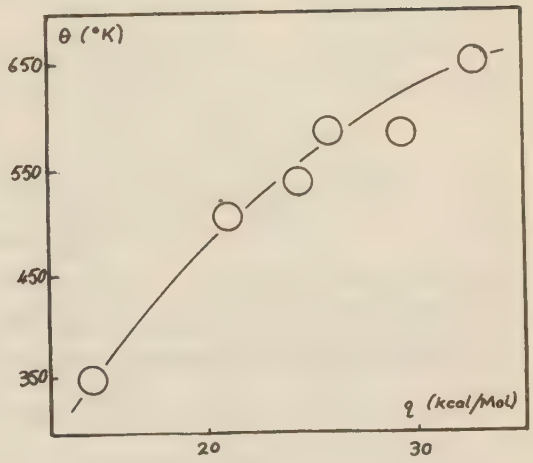
Jedoch scheint diese Übereinstimmung mit der Θ-Gerade ungenügend zu sein. Da durch die oben geschätzten Oberflächen eine ziemlich große Ungenauigkeit eingeführt wird, wäre eine genauere Methode die direkte Bestimmung der verschiedenen von der Oberfläche unabhängigen Θ-Temperaturen. Diese Θ-Werte können aus den Figuren 4a, 6a, 7a, 8a, 9a und 12a entnommen werden, in denen die Neigungen der Geraden jeweils $1/2{,}3R\Theta_{Kontakt}$ sind. Die Werte sind in Tabelle 18 wiedergegeben.




FIGUR 26: Die θ-Regel

Tabelle 18: Θ-Temperaturen der Kontakte

| Kontakt | Θ °K |
|---|---|
| Pd | 350 |
| Au | 505 |
| Ag | 535 |
| "Au" | 590 |
| Cu | 585 |
| Pd | 655 |




FIGUR 27: Θ - Temperatur gegen Aktivierungsenergie

Wenn diese Θ-Temperaturen gegen die entsprechenden q-Werte aufgetragen werden, wie in Figur 27, dann sieht man, daß eine bestimmte Tendenz besteht, daß nämlich die Θ-Temperatur mit zunehmender Aktivierungsenergie größer wird.

Ist aber die Θ-Beziehung ungültig, so muß untersucht werden, wie dies mit den anderen Ergebnissen übereinstimmt.

Die Arrhenius'sche Gleichung gibt:

$$K = K_o \cdot e^{-q/RT} \quad . \qquad (24)$$

Bei der Θ-Temperatur sollen, wie schon erwähnt, alle Reaktionsgeschwindigkeiten **gleich** a sein. Also :

$$\lg a = \lg K_o - q/R\Theta \qquad (50)$$

Die Gleichung (50) gilt auch mit entsprechenden neuen Werten für die D-Säuren mit den notwendigen Indizes. Bei dieser Θ-

Temperatur der D-Säuren ist der kinetische Isotopie-Effekt gegeben durch:

$$\lg \alpha_\Theta = \lg \frac{a}{a} = 0 = \lg \frac{K_{o_H}}{K_{o_D}} + \frac{(q_D - q_H)}{R\Theta} \qquad (51)$$

so daß:

$$\frac{-\Delta q}{R\Theta} = \lg \frac{K_{o_H}}{K_{o_D}} \qquad (52)$$

Statt der Arrhenius'schen Beziehung kann man Gl. (38) für die Reaktionsgeschwindigkeit verwenden (Lit. 41):

$$K = \frac{kT}{h} \cdot e^{\Delta S^*/R} \cdot e^{-\Delta H^*/RT} . \qquad (38)$$

Der Term H ist fast gleich die experimentellen Aktivierungsenergie (siehe Gl. (36)), so daß ein Vergleich mit der Arrhenius'schen Gl. (24) gilt:

$$K_o = \frac{kT}{h} \cdot e^{\Delta S^*/R} . \qquad (53)$$

Wenn die Indizes H und D die isotopen Molekeln zeichnen, ist:

$$\frac{K_{o_H}}{K_{o_D}} = e^{(\Delta S_H^* - \Delta S_D^*)/R} \qquad (54)$$

und ein Vergleich mit Gl. (52) gibt:

$$\frac{-\Delta q}{R\Theta} = \frac{\Delta S_H^* - \Delta S_D^*}{R} \qquad (55)$$

oder

$$\frac{-\Delta q}{\Theta} = \Delta S_H^* - \Delta S_D^* \qquad (55a)$$

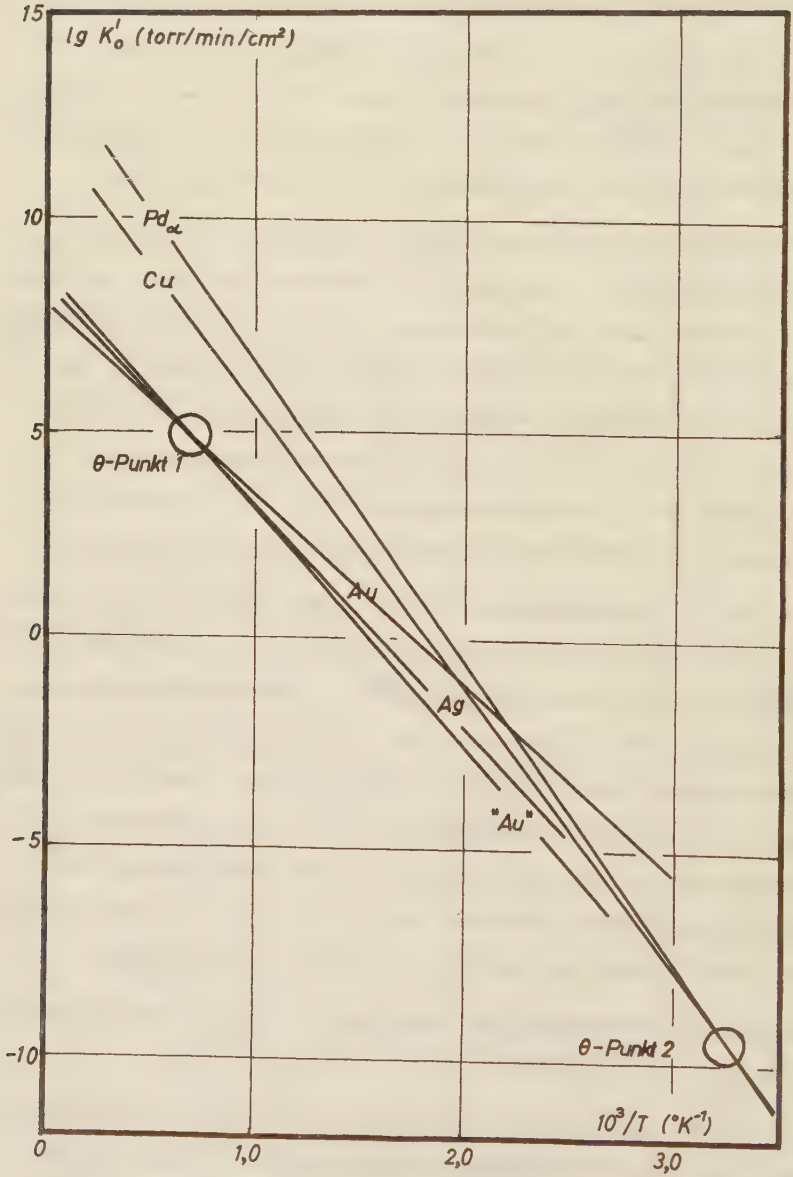
Figur 19 zeigt, daß $\Delta q$ als Konstante unabhängig von q ist. Wenn die Θ-Regel gilt, muß also $( \Delta S_H^* - \Delta S_D^* )$ auch eine Konstante und von q unabhängig sein. Da dies, wie leicht aus Figur 23 zu ersehen ist, nicht der Fall ist, muß Θ auch variabel sein und die Θ-Regel ist nicht erfüllt.

In Figuren 22 und 26 wurde dies durch die gestrichelten Kurven angedeutet. Verschiedene Faktoren, die sich in Figur 23 aufhoben, wie die Oberfläche A, und die Temperaturabhängigkeit von $K_o$, führen zu einer großen Ungenauigkeit in den Werten der Figuren 22 und 26. Aus den gestrichelten Kurven sieht man, daß bei niedrigen Aktivierungsenergien eine Änderung $\Delta q$ in der Aktivierungsenergie zu einer größeren Änderung von $\Delta S^*$ führt als bei großen Aktivierungsenergien.

Die obigen Überlegungen werden leichter durch Figur 28 veranschaulicht. Hier sind die gemessenen Arrhenius'schen Geraden für die Zersetzung der HCOOH an verschiedenen Kontakten bis zu 1/T = 0 extrapoliert. Eine Korrektur für die Oberfläche gemäß Tabelle 16 ist darin enthalten. Man sieht, daß kein gemeinsamer Schnittpunkt, kein Θ-Punkt, vorhanden ist, sondern daß Ag, Au und Blattgold einen ziemlichen gleichen Schnittpunkt haben, aber Cu und Pd aus dieser Reihe fallen. Man kann dies so auffassen, als gäbe es zwei Θ-Punkte.

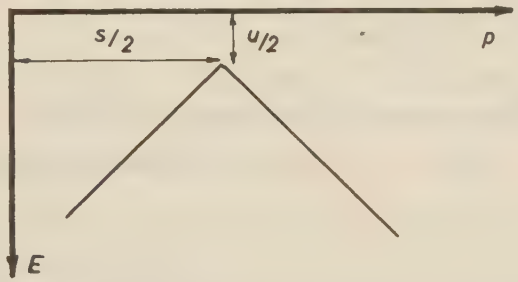
Es ist von Interesse, die Konsequenzen dieser verschiedenen Θ-Punkte zu betrachten.

Als erster schlug BALANDIN (Lit. 80, 88) vor, die Wirksamkeit von Katalysatoren durch einen Art von "Vulkan-Kurve" untereinander zu vergleichen. Die Adsorptions-Potentiale (p), die eine Funktion der Bindungsenergie zwischen Reaktant




FIGUR 28 : Der θ-Punkt

bzw. Produkt und Katalysator darstellen, wurden gegen einen Parameter E, der eine Funktion der Reaktionswärme (u), der Summe der Energien der geschlossenen und gebrochenen Bindungen (s) und der Adsorptions-Potentiale (p) ist, aufgetragen. Die erhaltenen Kurven sind in Figur 29 diagrammatisch gezeigt.

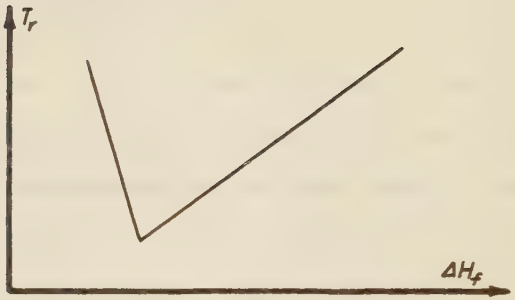



FIGUR 29: Vulkan-Kurve nach BALANDIN

Jede Reaktion ergibt eine solche "Vulkan-Kurve". Der wirksamste Katalysator liegt an der Spitze; auf beiden Seiten nimmt dann diese Wirksamkeit ab.

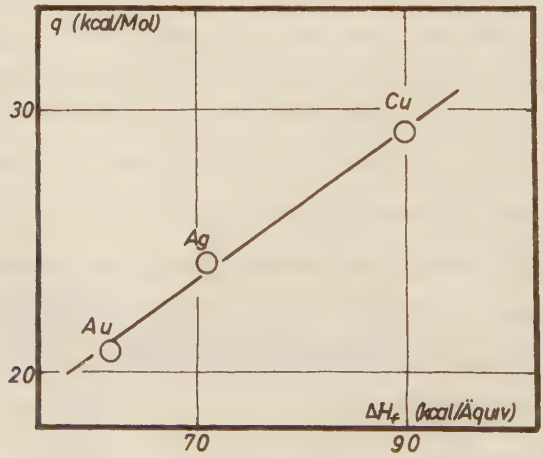
SCHULT, VAN REIJEN und SACHTLER (Lit. 89) erweiterten diese Gedanken. Als Parameter benutzten sie $\Delta H_f$, die Bildungswärme der Oberflächenschicht und die Temperatur $T_r$, in der die Reaktionsgeschwindigkeit einen bestimmten Wert erreichte. Mit diesem letzten Parameter wollten sie auch den Effekt von Änderungen der Reaktionsentropie einschließen. Die erhaltene Kurve ist in Figur 30 gezeigt.

Nach dieser Darstellung liegt der aktivste Katalysator im Tal. Diese allgemeine Form wurde auch durch experimentelle Beweise mehr oder weniger überzeugend bestätigt.




FIGUR 30: Vulkan-Kurve nach SACHTLER

Auch aus Figur 28 können solche "Vulkan-Kurven" gebildet werden. Statt $\Delta H_f$ wurde die Aktivierungsenergie q als Parameter benutzt, so daß auch die Werte für Blattgold benutzt werden können. Daß dies erlaubt ist, geht aus Figur 31 hervor, wo q gegen $\Delta H_f$ (von Lit. 27) für Cu, Ag, und Au aufgetragen wird.




FIGUR 31: Abhängigkeit q von $\Delta H_f$

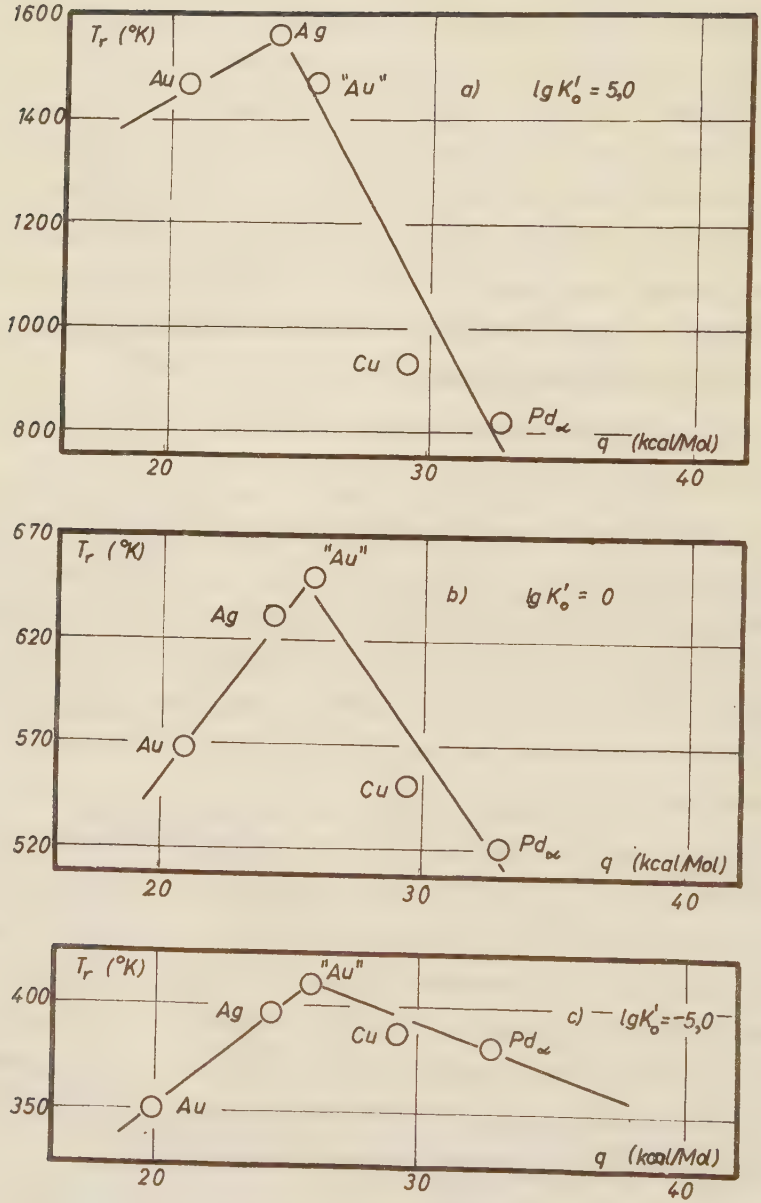
Man sieht, daß eine Gerade erhalten wird. Allerdings liegt Pd nicht darauf, so daß die Allgemeinheit dieser Beziehung etwas beschränkt ist, obgleich zu bemerken ist, daß es sich bei diesem Kontakt nicht um reines Pd handelte, sondern um eine Pd-H Legierung, so daß der zugeschriebene $\Delta H_f$-Wert falsch ist. Auch bei REISBERG (Lit. 96) fiel Pd aus der Reihe, wenn die Aktivierungsenergie für die para-Wasserstoff-Umwandlung gegen % d-Charakter aufgetragen wurde. Dies erklärte er durch die Änderung des % d-Charakters durch die gelösten Wasserstoffatome.

Auch BALANDIN (Lit. 80) zeigte, daß $q \sim 3/4E$, wobei E auch ein Maß der Bildungswärme ist.

Um den Effekt der gewählten Reaktionsgeschwindigkeit zu zeigen, wurden die $T_r$-Werte bei $\lg K_o$ = -5,0; 0,0; und 5,0 gegen q in Figur 32 aufgetragen. Interessant dabei ist, daß bei $\lg K_o$ = 0 und $\lg K_o$ = 5, eine "Vulkan Kurve" erhalten wird, in der sich auf einer Seite Cu und Pd befinden (einheitlicher Θ-Punkt), und auf der anderen Seite Au und Ag (zweiter Θ-Punkt).

Diese Kurven unterscheiden sich von SACHTLER's Kurven für HCOOH (Lit. 27), da sie gerade umgekehrt sind. (dh. je niedriger man auf der Seite ist, desto aktiver ist der Katalysator). Da alle diese Katalysatoren in nullter Ordnung und im gleichen Temperaturbereich gemessen wurden, sind sie alle gut miteinander vergleichbar. Dagegen stammten die Werte von SACHTLER aus verschiedenen Literaturstellen und waren vielleicht deshalb für einen Vergleich nicht so gut geeignet.

Figur 32a zeigt, daß bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten Ag auf den Gipfel gerutscht und demnach am inaktivsten ist. Es ist also ersichtlich, daß die Form der Kurven von dem ausge-




FIGUR 32: Vulkan-Kurven

wählten lg $K_o$ abhängt.

Die Reihenfolge der Aktivität ist ebenfalls interessant. Bei niedriger Temperatur sind Katalysatoren mit kleiner Aktivierungsenergie aktiver als die mit höherer Aktivierungsenergie. Wenn die Temperatur steigt, spielt aber der Entropiefaktor eine größere Rolle als die Aktivierungsenergie. Kontakte mit hoher Aktivierungsenergie aber günstigerem Entropiefaktor werden aktiver als die mit kleinerer Aktivierungsenergie jedoch ungünstigerem Entropiefaktor.
Eine ausführlichere Diskussion dieser Tatsachen wird von KRAL (Lit. 90) gegeben.

Eine Erklärung der Θ-Regel ist durch eine exponentielle Verteilung der aktiven Zentren gegeben (Lit. 85, 80). Es ist hier ersichtlich, daß auch die Möglichkeit besteht, daß die Θ-Regel aus den Reaktionsentropietermen stammt. Bei kleinem q ändert sich die Entropie wenig, da die Atome fast in Ruhelage bleiben; bei größerem q wird die Energie auf mehrere Bindungen verteilt. Diese Bindungen werden lockerer, und so wird die Entropie des Molekel größer. Da diese Entropieterme exponentiell vorkommen, ist es dann zu erwarten, da:

$$S \sim q$$

und $$K_o \sim e^{S}$$

dann $$\lg K_o \sim q$$ die Θ-Regel.

Auch LEFFLER (Lit. 91) diskutiert die Zusammenhänge zwischen Entropie und Enthalpie der Aktivierung.

5. Der Reaktionsmechanismus.

Bei der Angabe eines Mechanismus für die Zersetzung der Ameisensäure an Metallen müssen sich die beobachteten Isotopie-Effekte mindestens qualitativ erklären lassen.

Es wurde unter VI,3 gezeigt, daß sich die beobachteten $\alpha$-Werte nicht durch einen einstufigen Mechanismus erklären lassen. Eine quantitative Berechnung des Isotopie-Effekts für einen mehrstufigen Mechanismus läßt sich nur schwer, und auf jeden Fall nur ungenau ausführen. Es wird deswegen hier ein allgemeiner Überblick einiger der bisher vorgeschlagenen Mechanismen gegeben und die Möglichkeit eines kinetischen Isotopie-Effekts untersucht.

i) $HCOOH \longrightarrow (HCOOH)^{*} \longrightarrow CO_2 + H + H \longrightarrow CO_2 + H_2$

Dies ist der monomolekulare Mechanismus. ELEY (Lit. 28) schlug vor, daß die (HCOOH) durch eine Zwei-Punkt-Adsorption der H - Atome der HCOOH-Molekel gebunden würde. BLOCK und KRAL (Lit. 25) schlugen eine Adsorption durch den Sauerstoff der Carbonylgruppe vor. Ein solcher monomolekularer Mechanismus würde einen kinetischen Isotopie-Effekt für alle drei D-Sauren ergeben.

ii) a) $HCOOH \longrightarrow HCOO^{-}_{ads} + H^{+}_{ads}$

b) $HCOO^{-}_{ads} \xrightarrow{-\bar{e}} CO_2 + H_{ads}$

c) $H_{ads} + H_{ads} \longrightarrow H_2$

Die Anwesenheit eines Formiations wurde von RIENÄCKER und HANSEN (Lit. 21) vorgeschlagen, um Widerstandsänderungen von Ni Schichten mit HCOOH Behandlung erklären zu können. Unter gewissen Bedingungen fanden sogar SACHTLER (Lit. 15, 16) und HIROTA (Lit. 17, 18, 92,) auf verschiedenen Kontakten und EISCHENS und PLISKIN (Lit. 19) auf Ni ein Formiat auf der Oberfläche. Der obige Mechanismus stammt von SACHTLER, der die Reaktionsgeschwingigkeit mit der Zersetzungsgeschwindig-

keit des Formiats koppelt.

iii) a) $HCOOH \longrightarrow HCOO^-_{ads} + H^+_{ads}$

b) $HCOO^-_{ads} + H^+_{ads} \longrightarrow H_2 + CO_2$

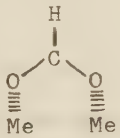
c) $2HCOO^-_{ads} \xrightarrow{-2\bar{e}} H_2 + CO_2$

d) $HCOO^-_{ads} + HCOOH_{ads} \longrightarrow H_2 + CO_2 + HCOO^-_{ads}$

e) $HCOOH_{ads} \longrightarrow H_2 + CO_2$

f) $2H^+_{ads} \xrightarrow{+2\bar{e}} H_2$

HIROTA und Mitarbeiter untersuchten die Zusammensetzung der isotopen Gase nach der Zersetzung der D-Ameisensäuren (Lit. 66) auf Ag und Ni. Um den HD-Gehalt, der über dem Gleichgewichtswert lag, erklären zu können, wurde vorgeschlagen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bimolekular nach einer schnellen Formiatbildung stattfinden müßte.

iiii) a) HCOOH  $+ H_{ads}$



EISCHENS und PLISKIN fanden eine Formiatstruktur unter gleichzeitiger Oxydation eines Ni-Kontakts (Lit. 19). Bei niedriger Temperatur war die Anwesenheit von $CO_2$ und $H_2O$ (von einer Reaktion der im Überschuß befindlichen Ameisensäure) hinreichend, um ein Formiat zu bilden. Bei höherer Temperatur war jedoch $O_2$ nötig, um die Oxydation zu begünstigen. Aus IR-Messungen schlugen diese Autoren die neutrale Struktur a) vor, die sich

auf der Oberfläche bilden soll. Ein ähnliches Schema von Folgereaktionen wie bei HIROTA wäre nach diesem ersten Schritt möglich.

Die möglichen Isotopie-Effekte sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

Tabelle 19: Erwarteter kinetischer Isotopie-Effekt

| Mechanismus | Isotopie-Effekt $\alpha_{HD}$ | $\alpha_{DH}$ | $\alpha_{DD}$ |
|---|---|---|---|
| i) | + | + | + |
| ii a) | + | - | + |
| b) | - | + | + |
| c) | + = | + | ++ |
| iii,iiii a) | + | - | + |
| b) | + | + | ++ |
| c) | - | + = | + |
| d) | + | + | ++ |
| e) | + | + | ++ |
| f) | + = | + | ++ |

Der monomolekulare Mechanismus ist schon deshalb kritisiert worden, da er die Anwesenheit von $H_2$ und $D_2$ bei der Zersetzung von HCOOD bzw. DCOOH nicht voraussagt. Die Möglichkeit eines Isotopen-Austausches muß natürlich erwogen werden, aber auf Ag ist dies bei niedriger Temperatur nicht ausreichend, um die gefundenen $H_2$- und $D_2$-Mengen zu erklären (Lit. 26). Kritik an dem Mechanismus von ELEY ist auch auf sterischen Faktoren begründet.

Bei dem Mechanismus ii) ist entweder die Formiatbildung (a)

oder die Formiatzersetzung (b) geschwindigkeitbestimmend. Tabelle 19 zeigt, daß dann kein kinetischer Isotopie-Effekt für die DCOOH, (a) bzw. die HCOOD (b) zu erwarten wäre. Dies widerspricht den experimentellen Beobachtungen. Findet aber ein Austausch zwischen den D-Ameisensäuren statt,

$$DCOOH + HCOOD \rightleftharpoons HCOOD + DCOOH \rightleftharpoons HCOOH + DCOOD$$

so kann ein kinetischer Isotopie-Effekt für alle D-Säuren auftreten.

HIROTA und Mitarbeiter (Lit. 26, 66) fanden aber keine Gründe für diese Behauptung. Sie konnten zeigen, daß im System $D_2$ + HCOOH/Ag bei 250°C während der Zersetzung kein HD gebildet wurde. Für $D_2$ + HCOOH/Ni konnte eine kleine Menge HD festgestellt werden. Auch SACHTLER (Lit. 94) zeigte, daß für $D_2$ + HCOOH/Au bei 150°C kein HD gebildet wurde. SCHMID (Lit. 53) konnte am System TCOOH/$H_2$ bzw. HCOOT/$H_2$ bei 100 °C auf Pt keinen $H_2$-Austausch feststellen. Bei 400 und 600°C war eine eventuell auftretende Austauschgeschwindigkeit vernachläßigbar klein verglichen mit der Zersetzungsgeschwindigkeit.

Bekanntlich ist Pd ein sehr guter Katalysator für den Austausch:

$$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD ,$$

und damit müßte ein Austausch der D-Ameisensäuren an diesem System wohl am größten sein. Einige Überlegungen zeigen, daß die folgenden Möglichkeiten vorkommen könnten:

a) schneller Austausch: HCOOD und DCOOH besitzen den gleich großen kinetischen Isotopie-Effekt

b) langsamer Austausch: Kein Effekt auf den Mechanismus

Nur eine kritische Austauschgeschwindigkeit, die ebenso stark temperaturabhängig sein müßte wie die Reaktion, würde die Resultate zweideutig machen. Da aber die Beiträge der HCOOD und DCOOH von einander unabhängig sind (siehe VI,3,b), kann es als erwiesen angesehen werden, daß mindestens bei den niedrigen Reaktionstemperaturen kein Säureaustausch stattfindet. Es muß also Mechanismus ii) zurückgewiesen werden, da er nicht den beobachteten kinetischen Isotopie-Effekt erklärt.

Mechanismus iii) läßt die isotope Gaszusammensetzung nach der HCOOD- bzw. DCOOH-Zersetzung erklären. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird b), c), d) oder e) möglich. Reaktion c) kann kaum stattfinden, da nach der Zersetzung der DCOOH nur wenig $D_2$ gefunden wurde. Die übrigen Reaktionen b), d), und e) geben einen kinetischen Isotopie-Effekt für alle drei D-Säuren, aber b) kann nur sehr bedingt einen Isotopie-Effekt für die HCOOD liefern, wenn nämlich nur das nach a) abgespaltene Deuterium weiterreagiert und die Me-D-Bindung zu spalten ist. Betrachtet man überdies Mechanismus d), so ist für den kinetischen Isotopie-Effekt sogar die richtige Reihenfolge:

$$\alpha_{DD} > \alpha_{DH} > \alpha_{HD}$$

zu erwarten.

Weiter ist ein Vergleich möglich, wenn die Unterschiede der Nullpunktsenergie für Reaktion iii) d) berechnet werden, wie in Tabelle 20. Das geschieht unter der Voraussetzung gleichmäßiger Anregung aller Wasserstoffbindungen, obgleich für die eine H-C-Bindung nur ein Isotopie-Effekt 2. Art zu erwarten ist.

Tabelle 20: Unterschiede der Nullpunktsenergien für Mechanismus iiid)

| Säure | Differenz der Nullpunktsenergien (kcal/Mol) | $\Delta\sigma$ von Fig.19 |
|---|---|---|
| DCOOD | $E^o = E^o(DCOOD) + E^o(DCOO) = 2,34 + 1,0 = 3,34$ | 3,6 |
| DCOOH | $E^o = E^o(DCOOH) + E^o(DCOO) = 1,0 + 1,0 = 2,0$ | 2,4 |
| HCOOD | $E^o = E^o(HCOOD) + E^o(HCOO) = 1,4 + 0,0 = 1,4$ | 1,4 |

Dies steht in guter Übereinstimmung mit den $\Delta\sigma$-Werten aus Fig. 19. Die kleinen Diskrepanzen können aus dem Mitwirken anderer Stufen entstehen, sowie durch eine schon erwähnte spezielle Energieverteilung (siehe VI,3,b).

Wenn eine solche bimolekulare Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, dann ist in Gl. (43) $\Delta n^* = -1$ zu setzen. Dies ändert die berechneten $\Delta S^*$-Werte in Tabelle 15 durch einen konstanten Betrag von -2 cal/Grad, so daß ein Vergleich der $\Delta S^*$-Werte immer noch gültig ist.

Ähnliche Überlegungen gelten für Mechanismus iiii), wobei der Komplex $HCOO_{ads}$ für $HCOO^-_{ads}$ substituiert wird.

Es ist zu erklären, wieso eine Reaktion nullter Ordnung zu finden ist, wenn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die bimolekulare Reaktion iii) b) oder d) sein soll. Wenn z.B. d) die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist, kann man sich zwei Arten von Adsorption vorstellen:

1) Chemisorption auf hochaktiven Zentren; die $HCOO^-_{ads}$ ergibt
2) Physisorption auf weniger aktiven Zentren, die $HCOOH_{ads}$ ergibt.

Diese beiden Adsorptionsarten können nebeneinander stattfinden,

und zwar so, daß die beiden Zentrentypen, die für die Adsorption verantwortlich sind, immer voll gesättigt sind. Dann ist eine nullte Ordnung zu erwarten, wenn die Reaktion an der Oberfläche über diese beiden gesättigten Schichten abläuft.

Reaktion iii) a) sorgt für Nachschub der wegreagierenden $HCOO^-_{ads}$, während $HCOOH_{ads}$ stetig dem Gasraum entnommen wird, so daß die Schichten gesättigt erhalten bleiben.

Es ist wohl schwer, einen allgemeinen Mechanismus vorzuschlagen, der das ganze Spektrum der experimentellen Beobachtungen (Lit. 15 - 28) zufriedenstellend erklärt. Diese Arbeit scheint einen Mechanismus von Art iii) oder iiii) anzudeuten. Ob iii) oder iiii), kann nicht entschieden werden, aber es ist zu erwähnen, daß die stark polare Struktur des $HCOO^-$ leicht andere nicht so polare Strukturen auf der Oberfläche bedecken könnte. Eine Formiat-Struktur würde eine sehr starke I.R. Absorption hervorrufen.

WIBERG (Lit. 93) hob hervor, daß es schwierig ist, nur mit Hilfe des kinetischen Isotopie-Effektes überhaupt einen Reaktionsmechanismus zu bestimmen. Bei dieser Untersuchung hätte eine Analyse der isotopen Wasserstoffzusammensetzung geholfen, um eine sichere Deutung des Mechanismus zu geben. Leider wurde dies aber nicht gemacht. Jedoch sei hier erwähnt, daß der von HIROTA angegebene Mechanismus, durch den er die isotope Zusammensetzung des $H_2$-Gases erklären konnte, auch eine zufriedenstellende quantitative Erklärung des kinetischen Isotopie-Effekts dieser Arbeit gibt.

## VII. Zusammenfassung

Es wurde die Zersetzung von deuterierten Ameisensäuren an Palladium, Silber, Kupfer, Gold und Blattgold untersucht. Alle Messungen wurden im Gebiet der nullten Ordnung, in der die Zersetzungsgeschwindigkeit unabhängig vom Säuredruck ist, ausgeführt. Für Gold wurden auch einige Messungen in gebrochener Ordnung unternommen.

Die Meßergebnisse für jeden einzelnen Kontakt ließen sich in Form einer Arrhenius'schen Gerade ausdrücken. Daraus wurden zwei Faktoren entnommen;
1.) Die Aktivierungsenergien; 2.) Der kinetische Isotopie-Effekt.

Nur im Fall des Palladiums schien diese Arrhenius'sche Beziehung sonderbar. Ein Zwei-Phasengebiet etwa unterhalb 75°C wurde für diesen Kontakt gefunden. Oberhalb dieser Temperatur war die Aktivierungsenergie sehr hoch; unterhalb fiel die Aktivierungsenergie auf etwa die Hälfte ab. Dieses Benehmen konnte durch die $\alpha \rightarrow \beta$ Phasenänderung des Systems Pd-H erklärt werden.

Die Größe des kinetischen Isotopie-Effektes erwies sich als von der Aktivierungsenergie des Katalysators abhängig. Die hier gefundenen Ergebnisse konnten in zwei Terme gespalten werden, wobei jeder einen Beitrag zum kinetischen Isotopie-Effekt liefert.

Ein Term, der Unterschied der Nullpunktsenergien $\Delta q$, erwies sich als eine Konstante, die unabhängig vom Kontakt und somit auch von der Aktivierungsenergie ist. Sein Beitrag zum kinetischen Isotopie-Effekt ist also auch konstant und von q

unabhängig.

Der zweite Term ist mit der Entropie der Aktivierung eng verbunden. Wäre keine Entropiedifferenz in den isotopen Ameisensäuren vorhanden, so würde ein maximaler kinetischer Isotopie-Effekt beobachtet werden. Diese Entropiedifferenz aber kompensiert teilweise die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Zunahme in q. Es konnte gezeigt werden, daß dieser Kompensationseffekt größer bei kleinerer Aktivierungsenergie ist und somit der gemessene kinetische Isotopie-Effekt kleiner bei niedriger Aktivierungsenergie als bei hoher Aktivierungsenergie ist.

Dieser Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und Entropie äußerte sich auch noch in der Θ-Regel. Es wurde gezeigt, daß in diesem Fall die Θ-Regel nicht stimmen kann, da sonst der Zusammenhang zwischen $\alpha$ und q nicht vorhanden wäre.

Aus den gefundenen Θ-Geraden ließen sich "Vulkan-Kurven" zeichnen. Es wurde somit gezeigt, daß die Vulkan-Kurven ohne Annahme über den Reaktionsmechanismus erhältlich sind.

Es ist einzusehen, daß die Nicht-Erfüllung der Θ-Beziehung wichtig ist, um experimentelle Beobachtungen erklären zu können. Der Grund für die Nicht-Erfüllung der Θ-Regel konnte jedoch nicht festgestellt werden. Daß die Nicht-Erfüllung der Θ-Regel auf verschiedene Mechanismen zurückzuführen ist, scheint allerdings zweifelhaft, da eine einfache Beziehung zwischen Kontakten mit verschiedenen Θ-Punkten gefunden wurde.

Die Frage des Mechanismus konnte nicht vollkommen eindeutig beantwortet werden. Nichtsdestoweniger scheint eine Formiatstruktur als geschwindigkeitsbestimmend ausgeschlossen zu

sein. Durch die Annahme eines Mechanismus, der von HIROTA vorgeschlagen wurde, konnte der beobachtete kinetische Isotopie-Effekt quantitativ wiedergegeben werden, so daß bei niedriger Temperatur dieser oder ein ähnlicher mehrstufiger Reaktionsmechanismus als wahrscheinlich scheint.

| | | |
|---|---|---|
| 1. | G.-M. Schwab | Disc. Far. Soc. 8,166,(1950) |
| 1a. | G.-M. Schwab | Z. Elektrochem. 53,274,(1949) |
| 2. | G.-M. Schwab | Trans.Far.Soc. 42,689,(1946) |
| 3. | G.-M. Schwab u. G. Holz | Z.Anorg.Chem. 252,205,(1944) |
| 4. | G.-M. Schwab und S. Pesmatjoglou | J.Phys. & Coll.Chem. 52,1046,(1948) |
| 5. | G.-M. Schwab und G. Petroutsos | J.Phys. & Coll.Chem. 54,581,(1950) |
| 6. | G.-M. Schwab und N. Theophilides | J.Phys. & Coll.Chem. 50,427,(1946) |
| 7. | D. A. Dowden and P. W. Reynolds | Disc. Far. Soc. 8,184,(1950) |
| 8. | D. D. Eley | Z. Elektrochem. 60,797,(1956) |
| 9. | R. Suhrmann | Angew. Chemie 68,784,(1956) |
| 10. | G.-M. Schwab, G. Greger, S. Krawczynski und M. Penzkofer | Z.phys.Chem.N.F. 15,363,(1958) |
| 11. | H. M. Hulbert | Catalysis Vol.II, 167, (1955) |
| 12. | M. M. Baker und G. I. Jenkins | Advances in Catalysis Vol.VII, 1, (1955) |
| 13. | W. E. Garner | Advances in Catalysis Vol.IX, 196, (1957) |
| 14. | G.-M. Schwab | Handbuch der Katalyse Bd. V Springer-Verlag, Wien (1957) |
| 15. | W.H.M. Sachtler, J. Fahrenfort und L.L. van Reijen | Z.Elektrochem. 64,216,(1960) |
| 15a. | W.H.M. Sachtler, J. Fahrenfort und L.L. van Reijen | The Mech. of Het. Catalysis 23 den Haag (1959) |
| 16. | W.H.M. Sachtler und W.S.M. Rootsaert | Z.phys.Chem.N.F.26,16,(1960) |
| 17. | K. Hirota, T. Otaki und S. Asai | Z.phys.Chem.N.F.21,438,(1959) |
| 18. | K. Hirota, K. Kuwata und Y. Nakai | Bull.Chem.Soc.Japan 31,861,(1958) |
| 19. | R. P. Eischens und W. A. Pliskin | Katalyse Kongress, Sektion I, 35, Paris (1960) |
| 20. | R. Suhrmann u. G. Wedler | Z. Elektrochem. 60,892,(1956) |
| 21. | G. Rienäcker u. N. Hansen | Z. Elektrochem. 60,887,(1956) |
| 22. | K. Tamaru | Trans.Far.Soc. 55,824,(1959) |
| 23. | K. Tamaru | Trans.Far.Soc. 55,1191,(1959) |
| 24. | R.J. Ruka, L.O.Brockway und J.E. Boggs | J.Amer.Chem.Soc.81,2930,(1959) |

| | | |
|---|---|---|
| 25. | J. Block und H. Kral | Z. Elektrochem. 63,182,(1959) |
| 25a. | H. Kral | Diss. Phys.-Chem.Inst.d. Universität München (1959) |
| 26. | T. Otaki | J.Chem.Soc.Japan 80,255 (1958) |
| 27. | W.M.H. Sachtler und J. Fahrenfort | Katalyse Kongress,Sektion I, 37, Paris (1960) |
| 28. | D.D. Eley und P. Luetic | Trans.Far.Soc.53,1483,(1957) |
| 29. | D.A. Dowden | J.Chem.Soc. 1,242,(1950) |
| 30. | K. Hauffe | Angew. Chemie 67,189,(1955) |
| 31. | M. Born u. V. Weisskopf | Z.phys.Chem.(B) 12,206,(1931) |
| 32. | E. Cremer u. M. Polanyi | Z.phys.Chem.(B) 19,443,(1932) |
| 33. | E.W. Washburn und H.C. Urey | Proc. Nat. Acad. Sciences 18, 496, (1932) |
| 34. | H. Eyring u. A. Sherman | J.Chem.Phys. 1,345,(1933) |
| 35. | J.C. Junger und H.S. Taylor | J.Amer.Chem.Soc. 57,679,(1935) |
| 36. | R. M. Barrer | Trans.Far.Soc.32,490,(1936) |
| 37. | T. Tucholski | Z.phys.Chem.(A) 40,333,(1938) |
| 38. | G. N. Lewis und R. T. McDonald | J.Chem.Phys. 1,341,(1933) |
| 39. | J. Bigeleisen und M. G. Mayer | J.Chem.Phys.15,261,(1947) |
| 40. | J. Bigeleisen | J.Chem.Phys.17,675,(1949) |
| 41. | S. Glasstone, K. J. Laidler und H. Eyring | The Theory of Rate Processes McGraw-Hill,N.Y.(1941),S.174 |
| 42. | J. O. Hirschfelder und E. P. Wigner | J.Chem.Phys. 7,616,(1939) |
| 43. | O. Redlich | Z.phys.Chem.(B) 28,371,(1935) |
| 44. | F. London | Z.Elektrochem. 35,552,(1929) |
| 45. | H. Eyring und F.W.Cagle | J.Phys.Chem.56,889,(1952) |
| 46. | R. C. Millikan und K. S. Pitzer | J. Chem.Phys.27,1305,(1957) |
| 47. | L. G. Bonner und R. Hofstadter | J. Chem.Phys. 6,531,(1938) |
| 47a. | R. Hofstadter | J. Chem.Phys. 6,540,(1938) |
| 48. | R.C. Herman und V. Z. Williams | J. Chem.Phys. 8,447,(1940) |
| 49. | G.A. Ropp und C.E. Melton | J.Amer.Chem.Soc. 80, 3509,(1958) |
| 50. | W. Waring | Chem.Rev. 51,171,(1952) |
| 51. | K. Hirota, K. Fueki Y. Nakai und K. Shinto | Bull.Chem.Soc. Japan 31, 783, (1958) |

| | | |
|---|---|---|
| 52. | J. Vogl | Diplomarbeit, Phys.-Chem. Inst. d. Universität München (1958) |
| 53. | H. Schmid | Private Mitteilung |
| 54. | G. Rienäcker | Z.anorg.Chem. 227, 353, (1936) |
| 54a. | G. Rienäcker und W. Dietz | Z.anorg.Chem. 228, 65, (1936) |
| 55. | H. M. C. Sosnovsky | J. Chem. Phys. 23, 1486, (1955) |
| 56. | G. Rienäcker, G. Wessing und G. Trautmann | Z.anorg.Chem. 236, 252, (1938 |
| 57. | C. N. Hinshelwood und B. Topley | J.Chem.Soc. 123,1014, (1923) |
| 58. | H. S. Taylor | Chem. Rev. 9, 1, (1931) |
| 59. | G.-M. Schwab und G. Drikos | Z.phys.Chem.(B) 52,243, (1942) |
| 60. | M. Hansen | Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Co.,N.Y. (1958) |
| 61. | D. A. Dowden | Proc.Symp. on Chemisorption, The Chemical Society, (1956) |
| 62. | in D.P. Smith | Hydrogen in Metals, Univ. of Chicago, Press, Illinois, (1948) |
| 63. | A. Wheeler | Catalysis Vol.II, 105, (1955) |
| 64. | E. W. Washburn et.al. | Int. Crit. Tables, Vol 5, 62, |
| 65. | H.L.Wang u.N.Hackerman | J. Phys. Chem. 56, 771, (1952) |
| 66. | K. Hirota, K. Kuwata, T. Otaki und S. Asai | Katalyse Kongress, Sektion I, 36, Paris (1960) |
| 67. | C.N.Hinshelwood, N. Hartley und B. Topley | Proc. Roy. Soc. A 100, 575, (1922) |
| 68. | G.C.Bond u. P.B.Wells | Katalyse Kongress, Sektion I, 55 Paris (1960) |
| 69. | K.Hirota u. T.Otaki | J.Chem.Soc.Japan 79,1288,(1958) |
| 70. | H.Kral u. H.Knözinger | private Mitteilung |
| 70a. | H. Knözinger | Diss. Phys.-Chem. Inst. d. Universität München |
| 71. | L.S.Ettre u. N.Brenner | J.Chromatography 3, 524, (1960) |
| 72. | G.-M. Schwab und E. Schwab-Agallides | Ber. 76, 1485, (1943) |
| 73. | K. Sedlatschek | Kolloid. Z. 104, 203, (1943) |
| 74. | G.Rienäcker u.H.Bremner | Z.anorg.Chem. 272, 128, (1953) |
| 74a. | G.Rienäcker,H.Bremner, S.Unge und N.Hansen | Z.anorg.Chem. 281, 225, (1955) |
| 75. | A.J. Crocker und A.J.B. Robertson | Trans.Far.Soc. 54, 931, (1958) |

| | | |
|---|---|---|
| 76. | F. A. Lewis | Pt.Metals Rev. 4, 132, (1960) |
| 76a. | F. A. Lewis | Pt.Metals Rev. 5, 21, (1961) |
| 77. | N.F.Mott u.H.Jones | Properties of Metals and Alloys, Oxford Univ.Press,London (1936) |
| 78. | L. Pauling | Rev. Mod. Phys. 20,112, (1948) |
| 79. | A.Couper u. D.D.Eley | Disc.Far.Soc. 8,172, (1950) |
| 80. | A. A. Balandin | Advances in Catalysis,Vol. X, 96, (1958) |
| 81. | A. T. Gwathmey und R. E. Cunningham | Advances in Catalysis, Vol. X, 57, (1958) |
| 82. | A.Sherman u. H.Eyring | J.Amer.Chem.Soc. 54,2661,(1932) |
| 83. | K.B.Wiberg u.L.H. Slough | J.Amer.Chem.Soc. 80,3033,(1958) |
| 84. | L. Melander | Isotope Effects on Reaction Rates, Roland Press Co.,N.Y., (1960) |
| 85. | E. Cremer und G.-M. Schwab | Z.phys.Chem. A144, 243, (1929) |
| 86. | F. H. Constable | Proc. Roy. Soc.A108,355,(1925) |
| 87. | A. A. Balandin | Z.phys.Chem. B 19,451,(1932) |
| 88. | A. A. Balandin | Izvest.Akad.Nauk.SSSR. 4, 624, (1955) |
| 89. | G.C.A.Schuit, LL. van Reijen u. W.M.H.Sachtler | Katalyse Kongress, Sektion I, 39, Paris (1960) |
| 90. | H. Kral | im Druck |
| 91. | J. Leffler | J. Org.Chem. 20, 1202, (1955) |
| 92. | K. Hirota, K. Kuwata und S. Asai | J.Chem.Soc. Japan, 80, 701,(1959) |
| 93. | K. B. Wiberg | Chem.Rev. 55, 713, (1955) |
| 94. | W.M.H.Sachtler und N.H. de Boer | J. Phys.Chem. 64, 1579, (1960) |
| 95. | M. Polanyi | Nature 133, 26, (1934) |
| 96. | J. Reisberg | Diss. Phys.-Chem. Inst. d. Universität München (1961) |
| 96a. | J. Reisberg | Diplomarbeit Phys.-Chem.Inst .d. Universität München (1960) |
| 97. | G. Greger | Diss. Phys.-Chem.Inst. d. Universität München (1957) |
| 98. | H. Sutter | private Mitteilung |

## Lebenslauf

Ich, Allan M$^{c}$Leod Watson, wurde am 18. Oktober 1937 in Glasgow (Schottland) geboren als Sohn des Allan M. Watson und seiner Ehefrau Eliza-Bella.

Vom Herbst 1942 bis zum Sommer 1949 besuchte ich die Greenfield Primary School in Glasgow. Im Herbst 1949 bestand ich die Aufnahmeprüfung in die Allan Glen's Senior Secondary School in Glasgow. 1955 erhielt ich hier mein "Scottish Leaving Certificate".

Im Oktober 1955 begann ich mein Studium am Royal College of Science and Technology in Glasgow. Nachdem ich eine Diplomarbeit fertigte, erwarb ich im Juli 1959 das "Degree of Bachelor of Science (B.Sc.) in Applied Chemistry" der Universität Glasgow und gleichzeitig das "Associateship of the Royal College of Science and Technology (A.R.C.S.T.)".

Im September 1959 erhielt ich von Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab am Institut für Physikalische Chemie der Universität München einen Arbeitsplatz zur Anfertigung der hier vorliegenden Dissertation. Als Voraussetzung zur Zulassung zur Promotion mußte ich an der Universität München noch verschiedene Praktika in anorganischer, organischer und physikalischer Chemie ableisten, wonach ich mich erfolgreich im April 1962 der mündlichen Diplomprüfung für Chemiker unterzog. Als Diplomarbeit wurde meine in Glasgow gefertigte Arbeit anerkannt